IV 516192

DUMITRU CRUCERU

ADRIANA GHEORGHE
ZENOVIA MOLDOVAN

IULIA VALERIA PĂTROESCU
ANCA IULIA STOICA

CHIMIE ANALITICĂ CALITATIVĂ

PROBLEME SI LUCRĂRI PRACTICE

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

DUMITRU CRUCERU
ADRIANA GHEORGHE
ZENOVIA MOLDOVAN
IULIA - VALERIA PĂTROESCU
ANCA - IULIA STOICA

182688

CHIMIE ANALITICĂ CALITATIVĂ

PROBLEME SI LUCRĂRI PRACTICE

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
- 1998 -

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ
BUCUREŞTI
NR. INV. 5161421

132/99

Referenţi ştiinţifici: **Prof. dr. Constantin PĂTROESCU**
Conf. dr. Elena DIMONIE

© Editura Universităţii din Bucureşti
Şos. Panduri 90-92, Bucureşti - 76235; Tel./Fax: 410.23.84

B.C.U. Bucureşti
C199901388

ISBN 973 – 575 – 274 – 3

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

I. CONSIDERAŢII TEORETICE 1
1. ***Echilibrul chimic*** 1
2. ***Soluţii*** 1
2.1. Concentraţia soluţiilor 2
2.2. Activitatea soluţiilor 5
2.3. Electroliţi şi neelectroliţi 5
3. ***Echilibre acido–bazice*** 6
3.1. Acizi şi baze 6
3.2. Tăria acizilor şi bazelor 7
3.3. Variaţia concentraţiei speciilor acido–bazice la echilibru în funcţie de pH–ul soluţiei 8
3.4. Calcularea pH–ului soluţiilor de acizi şi de baze 10
3.4.1. Calcularea pH–ului soluţiilor de acizi tari 10
3.4.2. Calcularea pH–ului soluţiilor de baze tari 10
3.4.3. Relaţia Henderson 11
3.4.4. Calcularea pH–ului soluţiilor de acizi slabi 11
3.4.5. Calcularea pH–ului soluţiilor de baze slabe 12
3.4.6. Calcularea pH–ului unui amestec de acizi tari 13
3.4.7. Calcularea pH–ului unui amestec de acid tare şi acid slab 13
3.5. Hidroliza sărurilor 13
3.5.1. Hidroliza sărurilor neutre 14
3.5.1.1. Hidroliza sărurilor provenite din bază tare şi acid slab (BT + AS) 14
3.5.1.2. Hidroliza sărurilor provenite din acid tare şi bază slabă (AT + BS) 15
3.5.1.3. Hidroliza sărurilor provenite din acizi slabi şi baze slabe (AS + BS) 16
3.5.2. Hidroliza sărurilor acide de tip $Na_{m-1}HA$ 16
3.6. Soluţii tampon 17
3.7. Probleme 17
4. ***Echilibre cu schimb de ioni sau molecule (de complexare)*** 19
4.1. Generalităţi 19
4.2. Stabilitatea combinaţiilor complexe 21
4.2.1. Influenţa pH–ului 21
4.2.2. Influenţa liganzilor străini 22
4.2.3. Influenţa simultană a pH–ului şi a liganzilor străini 23
4.3. Concentraţia speciilor complexe la echilibru 23
4.3.1. Gradul de formare al speciilor complexe la echilibru 23
4.3.2. Calcularea concentraţiei speciilor complexe la echilibru 25
5. ***Echilibre de precipitare–dizolvare*** 25
5.1. Generalităţi 25

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.2. Solubilitatea sărurilor greu solubile 26
5.3. Factori care influenţează solubilitatea 26
5.3.1. Tăria ionică (efectul de sare) 27
5.3.2. Ionul comun necomplexant 27
5.3.3. Ionul comun complexant 27
5.3.4. Influenţa pH–ului 29
5.3.5. Influenţa complexării 29
5.4. Calcularea pH–ului de precipitare al sărurilor greu solubile de tip MA (sulfuri, oxalaţi, cromaţi, etc.) 30
5.5. Calcularea pH–ului de precipitare al hidroxizilor greu solubili 32
5.6. Alegerea reactivului de precipitare şi a condiţiilor de lucru 33
6. ***Echilibre redox*** 34
6.1. Constanta de echilibru redox 34
6.2. Potenţialul redox 35
6.3. Relaţia dintre constanta de echilibru redox şi potenţialele redox 36
6.4. Variaţia potenţialului redox 37
6.4.1. Influenţa raportului [ox]/[red] 37
6.4.2. Apa–amfolit redox 37
6.4.3. Influenţa pH–ului 39
6.4.4. Influenţa complexării 40
6.4.5. Influenţa precipitării 42
7. ***Reacţii şi reactivi analitici*** 43
7.1. Clasificarea reactivilor analitici 44
7.2. Clasificarea reacţiilor analitice 46
II. LUCRĂRI PRACTICE DE ANALIZĂ CALITATIVĂ 49
1. ***Tehnica efectuării reacţiilor analitice de identificare*** 49
2. ***Etapele analizei chimice*** 50
3. ***Separarea şi identificarea cationilor*** 51
3.1. *Clasificarea cationilor pe grupe analitice* 51
3.2. *Grupa I analitică* 53
3.2.1. Caracterizarea grupei 53
3.2.2. Identificarea cationilor din grupa I analitică 53
3.2.3. Analiza unei probe ce conţine un amestec de cationi din grupa I analitică 57
3.2.4. Întrebări şi probleme 58
3.3. *Grupa a–II–a analitică* 65
3.3.1. Caracterizarea grupei 65
3.3.2. Condiţiile de precipitare ale cationilor din grupa a–II–a analitică cu reactivul de grupă 65
3.3.3. Identificarea cationilor din grupa a–II–a analitică 66
3.3.4. Schema de separare a unui amestec de cationi din grupele I–II analitice 70

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.3.5. Analiza unui amestec de cationi din grupele I–II analitice 71
3.3.6. Întrebări şi probleme 73
3.4. *Grupa a–III–a analitică* 83
3.4.1. Caracterizarea grupei 83
3.4.2. Condiţii de precipitare ale cationilor din grupa a–III–a analitică cu reactivul de grupă 84
3.4.3. Dizolvarea sulfurilor şi hidroxizilor cationilor din grupa a–III–a analitică 85
3.4.3.1. Dizolvarea sulfurilor 85
3.4.3.2. Dizolvarea hidroxizilor 85
3.4.4. Reacţii de identificare ale cationilor din grupa a–III–a analitică 86
• Reacţii de identificare ale ionului de Co^{2+} 87
• Reacţii de identificare ale ionului de Ni^{2+} 89
• Reacţii de identificare ale ionilor de Mn^{2+} şi MnO_4^- 90
• Reacţii de identificare ale ionului de Fe^{2+} 92
• Reacţii de identificare ale ionului de Fe^{3+} 94
• Reacţii de identificare ale ionilor de Cr^{3+}, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$ 96
• Reacţii de identificare ale ionului de Al^{3+} 99
• Reacţii de identificare ale ionului de Zn^{2+} 101
3.4.5. Schema de separare a unui amestec de cationi din grupele I–III analitice 103
3.4.6. Modul de lucru 104
3.4.7. Identificarea cationilor din grupa a–III–a analitică în prezenţă 107
3.4.8. Întrebări şi probleme 108
3.5. *Grupa a–IV–a analitică* 120
3.5.1. Caracterizarea grupei 120
3.5.2. Comportarea sărurilor cationilor din grupa a–IV–a analitică în soluţie apoasă 123
3.5.3. Condiţiile de precipitare ale cationilor din grupa a–IV–a analitică sub formă de sulfuri 124
3.5.4. Reacţii de identificare ale cationilor din grupa a–IV–a analitică 124
• Reacţii de identificare ale ionului de Hg^{2+} 125
• Reacţii de identificare ale ionului de Bi^{3+} 126
• Reacţii de identificare ale ionului de Cu^{2+} 128
• Reacţii de identificare ale ionului de Cd^{2+} 131
• Reacţii de identificare ale ionului de Sn^{2+} 132
• Reacţii de identificare ale ionului de Sn^{4+} 133
• Reacţii de identificare ale ionului de As^{3+} 135
• Reacţii de identificare ale ionului de As(V) 136

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

• Reacţii de identificare ale ionilor de As(III) şi As(V)..... 137
3.5.5. Schema de separare a unui amestec de cationi din grupele I–IV analitice..... 138
3.5.6. Modul de lucru..... 139
3.5.7. Identificarea cationilor din grupa a–IV–a analitică în prezenţă..... 140
3.5.8. Întrebări şi probleme..... 141
3.6. *Grupa a–V–a analitică*..... 149
3.6.1. Caracterizarea grupei..... 149
3.6.2. Reacţii de identificare ale cationilor din grupa a–V–a analitică..... 149
• Reacţii de identificare ale ionului de Ag^+..... 150
• Reacţii de identificare ale ionului de Pb^{2+}..... 152
• Reacţii de identificare ale ionului de Hg_2^{2+}..... 154
3.6.3. Schema de separare a unui amestec de cationi din grupele I–V analitice..... 156
3.6.4. Modul de lucru..... 157
3.6.5. Identificarea cationilor din grupa a–V–a analitică în prezenţă..... 157
3.6.6. Întrebări şi probleme..... 158
3.7. *Analiză generală de cationi*..... 163
3.7.1. Schema de separare a unui amestec de cationi din grupele I–V analitice..... 163
3.7.2. Modul de lucru..... 164
4. ***Analiza calitativă a anionilor***..... 165
4.1. Probe preliminare..... 165
4.1.1. Probe (încercări) iniţiale efectuate cu substanţa de analizat în soluţie..... 166
4.1.2. Probe preliminare pe cale uscată..... 168
4.2. Analiza anionilor în cazul prezenţei cationilor metalelor grele..... 168
4.3. Întrebări..... 174
5. ***Analiză generală de cationi şi anioni***..... 175
5.1. Analiza anionilor..... 175
5.2. Analiza cationilor..... 175
5.2.1. Analiza cationilor în prezenţa acizilor organici..... 175
5.2.2. Analiza cationilor în prezenţa anionului PO_4^{3-}..... 176
BIBLIOGRAFIE

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

I. CONSIDERAŢII TEORETICE

1. Echilibrul chimic

Echilibrul unei reacţii de tipul:

$$A + B \Leftrightarrow C + D \qquad (1)$$

este caracterizat de constanta de echilibru K:

$$K = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \qquad (2)$$

Atunci când componentul A este transformat în componentul C, iar B (în cantitate stoechiometrică cu A) în D în proporţie de 99%, constanta de echilibru are valoarea de aproximativ 10^4.

Reacţiile care au o constantă de echilibru mai mare de 10^4 sunt considerate reacţii totale şi se folosesc în analiza chimică. Acest lucru este posibil când componentul C sau D este un compus greu solubil, puţin disociat, volatil, etc. În cazul în care constanta de echilibru este mai mică de 10^4, reacţia se poate folosi ca reacţie analitică *numai* dacă echilibrul chimic se poate deplasa în sensul dorit, cu exces de reactiv (A sau B) sau prin participarea compuşilor C şi D la alte reacţii competitive, totale. Pentru reacţiile efectuate în soluţie şi la temperatură constantă, K depinde numai de concentraţie, respectiv de activitate.

$$K_T = \frac{a_C \cdot a_D}{a_A \cdot a_B} \qquad (3)$$

unde: K_T este constanta termodinamică de echilibru.

În funcţie de natura reacţiilor, echilibrele chimice se clasifică în:

- echilibre acido-bazice (cu schimb de protoni)
- echilibre redox (cu schimb de electroni)
- echilibre de complexare (cu schimb de ioni sau molecule)
- precipitare-dizolvare
- echilibre de schimb ionic,
- extracţie cu solvenţi, etc.

2. Soluţii

Soluţiile sunt amestecuri omogene de două sau mai multe substanţe care nu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

reacţioncază chimic între ele. Sunt formate din dizolvant sau solvent (substanţă în cantitate mai mare) şi din dizolvat sau solut.

Dizolvarea sau solubilizarea unei substanţe într-un solvent este un proces fizic de trecere a solutului, la nivel molecular sau ionic, în masa solventului, în urma unor interacţii de natură electrostatică între moleculele solventului şi moleculele sau ionii solutului. Dizolvarea depinde de: natura solutului şi a solventului (inert, polar, caracter amfoter acido-bazic), de temperatură, de mărimea particulelor, etc. La dizolvarea unei substanţe într-un solvent două procese sunt mai importante:

a) desfacerea în molecule sau ioni a solutului, respectiv a solventului

b) solvatarea moleculelor sau a ionilor solutului.

Procesul (a) este, în general, endoterm, iar procesul (b) este exoterm. Dizolvarea poate fi reprezentată prin echilibrul general (4):

$$\underset{\text{substanţă solidă}}{MA} + (i+j)H_2O \underset{\text{cristalizare}}{\overset{\text{dizolvare}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{molecule polare solvatate}}{(M^+A^-)(H_2O)_{(i+j)}} \rightleftharpoons \underset{\text{ioni solvataţi}}{M^+(H_2O)_i + A^-(H_2O)_j} \quad (4)$$

Solutul se va găsi în soluţie sub formă de ***molecule*** şi/sau de ***ioni solvataţi (hidrataţi)***.

Solubilitatea unei substanţe într-un solvent reprezintă cantitatea maximă de substanţă care se dizolvă într-un anumit volum de solvent şi la o anumită temperatură. Se exprimă în moli/L de soluţie şi reprezintă concentraţia soluţiei saturate (soluţia în contact cu solutul nedizolvat).

Substanţele care au solubilităţi mici sau foarte mici într-un solvent se pot aduce în soluţie, fie prin alegerea altui solvent, fie prin transformarea lor chimică în substanţe uşor solubile în solventul respectiv. De exemplu, $BaCO_3$, ZnS sau AgCl sunt greu solubile în apă. Ele se pot solubiliza prin transformarea lor chimică în substanţe solubile în apă, conform reacţiilor:

$$BaCO_3 + 2HCl = BaCl_2 + CO_2 + H_2O$$
$$ZnS + 2HCl = ZnCl_2 + H_2S$$
$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^+Cl^-$$

2.1. Concentraţia soluţiilor

În chimia analitică cele mai utilizate soluţii sunt:

- *soluţii procentuale* (p grame solut în 100g de soluţie) a căror concentraţie se calculează cu relaţia (5) :

$$p\% = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100 = \frac{m_d}{m_d + m_{H_2O}} \cdot 100 \quad (5)$$

unde: m_d - masa de substanţă dizolvată, în grame

m_s - masa soluţiei, în grame

m_{H_2O} - masa de apă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- *soluții molare și normale* (numărul de moli sau echivalenți de solut într-un litru de soluție).

Molaritatea (m), respectiv normalitatea (n) soluțiilor se calculează cu relația (6) sau (6a) :

$$m(n) = \frac{G}{M(E)} \qquad (6)$$

$$m(n) = \frac{m_d}{M(E) \cdot V} \qquad (6a)$$

unde: G- reprezintă masa de substanță dizolvată într-un litru de soluție, în grame
M și E sunt masa moleculară și echivalentul solutului, în grame
m_d- reprezintă masa de substanță dizolvată, în grame
V- este volumul de soluție, exprimat în litri

Prepararea soluțiilor. Soluțiile se obțin fie prin dizolvarea cantității de substanță corespunzătoare concentrației dorite (cântărită la balanța analitică) în volumul necesar de solvent sau de soluție (în balon cotat) fie prin diluarea exactă a soluțiilor mai concentrate, cu apă distilată.

La diluarea soluțiilor molare (normale) de concentrație c_1 și volum V_1, cu apă, la volumul V_2 și concentrația c_2 se respectă egalitatea:

$$c_1V_1 = c_2V_2 \qquad (7)$$

unde: $V_2 = V_1 + V_{H_2O}$

Exemplul 1: Câte grame de NaCl și câți mL de apă sunt necesari pentru a prepara 500mL soluție de NaCl 10% , cu densitatea ρ=1,06 g/mL ? (densitatea apei este 1,00).

Din relația (5) rezultă:

$$m_d = \frac{p \cdot m_s}{100} = \frac{p \cdot V_s \cdot \rho}{100} = \frac{10 \cdot 500 \cdot 1,06}{100} = 53,00 \text{ g NaCl, care se dizolvă în 447mL apă}$$

distilată (știind că densitatea apei este 1,00) .
unde: V_s este volumul soluției.

Exemplul 2: Câte grame de Na_2SO_4 sunt necesare pentru a prepara 500mL soluție 1N, respectiv 1M de Na_2SO_4 ? Se dă: $M_{Na_2SO_4} = 142$

Conform relației (6a) :

$$m_d = n \cdot E \cdot V = 1 \cdot 71 \cdot 0,5 = 35,5g\ Na_2SO_4$$

respectiv

$$m_d = m \cdot M \cdot V = 1 \cdot 142 \cdot 0,5 = 71g\ Na_2SO_4$$

Prin dizolvarea acestor cantități în baloane cotate de 500mL, cu apă distilată se obțin soluțiile cerute.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Exemplul 3: Câți mL de soluție de HCl 36,5% , cu densitatea ρ=1,18g/mL sunt necesari pentru a prepara 500mL soluție 10% , cu densitatea ρ=1,06g/mL ?

• masa de HCl conținută de soluția 10% conform relației (5) este:

500mL soluție de HCl 10% conțin $m_d = \frac{10 \cdot 500 \cdot 1,06}{100} = 53,00\,g\ HCl$

Ea este conținută în volumul x de HCl 36,5% :

36,5g HCl----------100g soluție 36,5%----------100/1,18 mL
53g HCl----------x mL

$$x = \frac{53 \cdot 100}{36,5 \cdot 1,18} = 123,05\ mL \text{ soluție HCl } 36,5\%$$

♦Deci, se amestecă 500 – 123,05 = 376,95 mL apă

Exemplul 4: Câți mL soluție de HCL 36,5% cu densitatea ρ=1,18g/mL sunt necesari pentru a prepara 500mL soluție de HCl 10^{-1}M ?
Se dă: M_{HCl}=36,5

500mL soluție de HCl 10^{-1}M conține conform relației (6a) :

$$m_d = m \cdot M \cdot V = 10^{-1} \cdot 36,5 \cdot 0,5 = 1,825g\ HCl$$

Cantitatea conținută în volumul x de soluție de HCl 36,5% este:

36,5g HCl----------100/1,18 mL HCl 36,5%
1,825g HCl----------x

$$x = \frac{1,825 \cdot 100}{36,5 \cdot 1,18} = 4,24\,mL\ HCl\ 36,5\%$$

♦Deci, pentru a obține 500mL soluție de HCl 10^{-1}M pornind de la o soluție de HCl 36,5% (ρ=1,18g/mL) este necesar să se dizolve 4,24 mL soluție HCl concentrat în 495,76 mL apă distilată.

Exemplul 5: Câți mL de soluție de HCl 2,5M sunt necesari pentru a prepara 250mL soluție $5 \cdot 10^{-1}$M ?

Se aplică relația (7) :

$$2,5 \cdot V_1 = 5 \cdot 10^{-1} \cdot 250 \rightarrow V_1 = 50mL\ HCl\ 2,5M$$

Deoarece $V_2 = V_1 + V_{H_2O} \rightarrow V_{H_2O} = 250 - 50 = 200mL$

♦Deci, prin amestecarea a 50mL soluție de HCl 2,5M cu 200mL de apă sau prin

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

diluarea a 50mL HCl 2,5M, în balon cotat de 250mL, cu apă se obţine soluţia cerută.

2.2. Activitatea soluţiilor

În soluţiile ce au o concentraţie $c > 10^{-1}$ M şi în special de electroliţi tari există interacţiuni puternice, de natură electrostatică între ionii existenţi în soluţie. Aceste interacţii modifică mult atât proprietăţile fizice ale soluţiei, cât şi comportarea chimică a solutului (reacţionează ca şi când concentraţia lui este mai mică decât cea dizolvată) . Concentraţia micşorată cu care solutul participă la reacţii chimice se numeşte ***concentraţia activă*** sau ***activitate*** şi se calculează astfel:

$$a = f \cdot c \tag{8}$$

unde: a- reprezintă concentraţia activă sau activitatea soluţiei

f- este factorul de activitate (un număr subunitar şi adimensional) ce se calculează cu ajutorul relaţiilor date de Debye şi Hückel:

$$-\lg f = 0{,}505 Z_i^2 \sqrt{\mu} \quad \text{pentru } \mu < 0{,}005 \tag{9}$$

$$-\lg f = \frac{0{,}505 Z_i^2 \sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} \quad \text{pentru } 0{,}005 < \mu < 0{,}02 \tag{10}$$

unde: μ - reprezintă tăria ionică a soluţiei, $\mu = \frac{1}{2}\sum c_i Z_i^2$ (11)

Z_i – reprezintă sarcina ionilor

c_i – este concentraţia ionului i

2.3. Electroliţi şi neelectroliţi

Substanţele care conduc curentul electric în soluţie sau în topitură se numesc electroliţi. Aceştia se găsesc în soluţie mai mult sau mai puţin sub formă de ioni hidrataţi (solvataţi) . Procesul de desfacere a solutului în ioni poartă numele de ***disociere electrolitică*** şi se poate prezenta prin echilibrul (4) .

Disocierea electrolitică se caracterizează cu ajutorul gradului de disociere α:

$$\alpha = \frac{c'}{c} \tag{12}$$

şi al constantei de disociere K_d:

$$K_d = \frac{\left[M^+\right] \cdot \left[A^-\right]}{\left[MA\right]} \tag{13}$$

unde: c'- concentraţia substanţei disociate

c – concentraţia totală a substanţei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În funcție de gradul de disociere și de constanta de disociere, electroliții se clasifică în:

- electroliți tari ($\alpha > 0,3$ sau $K_d > 1$). Din această categorie fac parte acizii tari, bazele tari și majoritatea sărurilor.
- electroliți medii ($0,05 < \alpha < 0,3$ sau $10^{-2} < K_d < 1$)
- electroliți slabi ($\alpha < 0,05$ sau $K_d < 10^{-3}$). Acizii și bazele slabe, ionii complecși sunt electroliți slabi.

Neelectroliții nu conduc curentul electric în soluție, ei găsindu-se sub formă moleculară. Concentrația lor în soluție este egală cu activitatea soluției, deoarece $f = 1$.

3. Echilibre acido-bazice

3.1. Acizi și baze

Există mai multe teorii care definesc acizii și bazele. În chimia analitică, însă, prezintă importanță numai două teorii și anume: ***teoria disociației electrolitice*** a lui S. Arrhenius (se aplică soluțiilor apoase, dar nu explică bazicitatea NH_3, a aminelor și a anionilor A^{m-}) și ***teoria protolitică*** a lui Brönsted și Lowry (explică atât bazicitatea NH_3, $R\text{-}NH_2$, A^{m-}, etc., cât și corelația între acid și bază).

Prima teorie consideră acizi, substanțele care în soluție apoasă disociază în ioni de hidrogen:

$$HA \rightarrow A^- + H^+$$

iar bazele acele substanțe care disociază în ioni de hidroxil:

$$BOH \rightarrow B^+ + HO^-$$

A doua teorie consideră acizi, substanțele care cedează protoni, iar bazele substanțe care acceptă protoni:

$$Acid \Leftrightarrow Baza + H^+$$

Astfel, în echilibrele:

$$CH_3COOH \Leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$$
$$HCl \Leftrightarrow Cl^- + H^+$$
$$HCO_3^- \Leftrightarrow CO_3^{2-} + H$$
$$NH_4^+ \Leftrightarrow NH_3 + H^+$$

CH_3COOH, HCl, HCO_3^-, NH_4^+ sunt acizi, iar CH_3COO^-, Cl^-, CO_3^{2-}, NH_3 sunt bazele lor conjugate.

Ionul de hidrogen nu poate exista liber, el participă la un alt cuplu, reacționând fie cu o bază, fie cu solventul:

$$Acid_1 \Leftrightarrow Baza_1 + H^+$$
$$Baza_2 + H^+ \Leftrightarrow Acid_2$$
$$Acid_1 + Baza_2 \Leftrightarrow Baza_1 + Acid_2 \qquad (14)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Apa este un solvent polar şi cu caracter amfoter acido-bazic:

$$\underset{\text{acid}_1}{H_2O} + \underset{\text{bază}_2}{H_2O} \Leftrightarrow \underset{\text{bază}_1}{HO^-} + \underset{\text{acid}_2}{H_3O^+} \qquad (15)$$

Echilibrul este caracterizat de constanta de echilibru:

$$K = \frac{\left[HO^-\right]\cdot\left[H_3O^+\right]}{\left[H_2O\right]^2}$$

$$K\cdot\left[H_2O\right]^2 = K_w = \left[HO^-\right]\cdot\left[H_3O^+\right]$$

$$\left[HO^-\right]\cdot\left[H_3O^+\right] = 10^{-14} \quad \text{(la 25°C)} \qquad (16)$$

unde: K_w reprezintă produsul ionic al apei.

În apă pură $\left[H_3O^+\right]=\left[HO^-\right]=10^{-7}$. Deoarece concentraţiile ionilor de hidroniu şi de hidroxil sunt foarte mici în apă s-au introdus noţiunile de:

$$pH = -\lg[H_3O^+] \quad \text{şi} \quad pOH = -\lg[HO^-]$$

şi relaţia (16) devine:

$$pH + pOH = -\lg K_w = 14 \qquad (17)$$

3.2. Tăria acizilor şi bazelor

Tăria acizilor şi bazelor depinde de ***natura lor*** şi de ***natura solventului*** (inert, acid, bazic). Se exprimă prin gradul de disociere (α) sau prin constanta de disociere (de aciditate, K_a sau de bazicitate, K_b). Acizii şi bazele se clasifică în: tari, medii şi slabi.

Acizii şi bazele slabe disociază puţin în soluţii apoase şi tăria lor este dată de K_a, respectiv K_b:

$$Acid + H_2O \Leftrightarrow Bază + H_3O^+$$

$$K_a = \frac{\left[Baza\right]\cdot\left[H_3O^+\right]}{\left[Acid\right]} \qquad (18)$$

$$Bază + H_2O \Leftrightarrow Acid + HO^-$$

$$K_b = \frac{\left[Acid\right]\cdot\left[HO^-\right]}{\left[Baza\right]} \qquad (19)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cu cât K_a şi K_b sunt mai mari, cu atât acidul, respectiv baza sunt mai tari. Se observă că produsul $K_a \cdot K_b$ pentru acelaşi cuplu acido-bazic este constant:

$$K_a \cdot K_b = 10^{-14}$$
$$pK_a + pK_b = 14 \qquad (20)$$

Din relaţia (20) rezultă că, dacă baza este tare, acidul conjugat este slab şi invers. În tabelul 1 sunt date câteva exemple de acizi şi baze conjugate.

Tabel 1

Cupluri acido-bazice mai importante

Acid	Bază conjugată	K_a	K_b
H_3O^+	H_2O	1	10^{-14}
H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	10^{-2}	10^{-12}
H_2CO_3	HCO_3^-	10^{-6}	10^{-8}
NH_4^+	NH_3	10^{-9}	10^{-5}
HCO_3^-	CO_3^{2-}	10^{-10}	10^{-4}
HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	10^{-12}	10^{-2}
H_2O	HO^-	10^{-14}	1

3.3. Variaţia concentraţiei speciilor acido-bazice la echilibru în funcţie de pH-ul soluţiei

Speciile acido-bazice de echilibru se obţin fie prin disocierea acizilor slabi în soluţie apoasă:

$$H_mA + H_2O \Leftrightarrow H_{m-1}A^- + H_3O^+$$
$$\vdots$$
$$HA^{(m-1)-} + H_2O \Leftrightarrow A^{m-} + H_3O^+ \qquad (21)$$

fie prin protonarea anionilor sărurilor acizilor slabi:

$$A^{m-} + H_3O^+ \Leftrightarrow HA^{(m-1)-} + H_2O$$
$$\vdots \qquad (22)$$
$$H_{(m-1)}A^- + H_3O^+ \Leftrightarrow H_mA + H_2O$$

Pentru calcularea concentraţiilor lor trebuie să cunoaştem: concentraţia iniţială a acidului sau a sării *c*, constantele de aciditate ale speciilor acido-bazice $(K_{a_1}, K_{a_2}, \ldots, K_{a_m})$ pH-ul soluţiei şi gradele de formare.

Gradul de formare al speciei i este dat de raportul dintre concentraţia speciei *i* şi concentraţia iniţială a acidului sau a sării (c) :

$$\alpha_i = \frac{\left[H_iA^{(m-i)-}\right]}{c} \qquad (23)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Concentrația c este egală cu suma speciilor acido-bazice din soluție:

$$c = [H_mA] + [H_{m-1}A^-] + \ldots + [HA^{(m-1)-}] + [A^{m-}] \qquad (24)$$

Numărul speciilor acido-bazice formate în soluție, în cazul acizilor H_mA sau a anionilor A^{m-} deci și al gradelor de formare este (m+1).
Suma gradelor de formare este egală cu unu:

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 + \ldots + \alpha_c + \ldots + \alpha_m = 1 \qquad (24a)$$

Pentru cazul particular m=1 (HA, NaA) se obțin următoarele specii acido-bazice HA și A^-, cu gradele de formare:

$$\alpha_0 = \frac{[A^-]}{c} = \frac{[A^-]}{[HA] + [A^-]} \qquad (23a)$$

$$\alpha_1 = \frac{[HA]}{c} = \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]} \qquad (23b)$$

Dacă se substituie concentrațiile speciilor acido-bazice din relațiile (23a) și (23b) cu valorile lor din constanta de aciditate K_a rezultă:

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}} = \frac{1}{1 + 10^{pK_a - pH}} \qquad (23a')$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{1 + \frac{K_a}{[H_3O^+]}} = \frac{1}{1 + 10^{pH - pK_a}} \qquad (23b')$$

Iar pentru m=2 (H_2A sau Na_2A) rezultă speciile acido-bazice H_2A, HA^- și A^{2-} și prin calcule asemănătoare se obțin gradele de formare:

$$\alpha_0 = \frac{[A^{2-}]}{c} = \frac{[A^{2-}]}{[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]} = \frac{1}{1 + 10^{pK_{a_1}K_{a_2} - 2pH} + 10^{pK_{a_2} - pH}} \qquad (23c)$$

$$\alpha_1 = \frac{[HA^-]}{c} = \frac{[HA^-]}{[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]} = \frac{1}{1 + 10^{pK_{a_1} - pH} + 10^{pH - pK_{a_2}}} \qquad (23d)$$

$$\alpha_2 = \frac{[H_2A]}{c} = \frac{[H_2A]}{[H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]} = \frac{1}{1 + 10^{pH - pK_{a_1}} + 10^{2pH - pK_{a_1}K_{a_2}}} \qquad (23e)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cunoscând gradele de formare, concentraţiile speciilor acido-bazice se pot calcula cu relaţia (23) :

$$\left[H_i A^{(m-i)-}\right] = \alpha_i \cdot c \qquad (25)$$

O metodă rapidă, însă mai puţin exactă, pentru calcularea concentraţiei speciei A^{m-} la echilibru are la bază disocierea acidului H_mA:

$$H_mA + mH_2O \Leftrightarrow A^{m-} + mH_3O^+$$

Din constanta de aciditate totală se obţine:

$$\left[A^{m-}\right] = \frac{\prod_1^m K_{a_i} \cdot c}{\left[H_3O^+\right]^m} \qquad (25a)$$

3.4. Calcularea pH-ului soluţiilor de acizi şi de baze

3.4.1. Calcularea pH-ului soluţiilor de acizi tari

Se consideră acidul tare HA de concentraţie *c* (mol/L) , care este total disociat:

$$HA + H_2O \rightarrow A^- + H_3O^+$$

Cum $[H_3O^+] = c$, rezultă că:

$$pH = -\lg c \qquad (26)$$

Când $c < 10^{-6}$ M pentru calcularea $[H_3O^+]$ (respectiv a pH-ului) se ţine seama şi de $[H_3O^+]$ din apă:

$$pH = -\lg(c + 10^{-7}) \qquad (26a)$$

iar dacă $c > 10^{-1}$ M se va calcula p_aH:

$$p_aH = -\lg a_{H_3O^+} \qquad (27)$$

3.4.2. Calcularea pH-ului soluţiilor de baze tari

Se consideră baza tare BOH de concentraţie *c* (mol/L) , care este total disociată:

$$BOH \rightarrow B^+ + HO^-$$

şi deci:

$$[HO^-] = c$$

$$pOH = -\lg c \quad \text{şi} \quad pH = 14 + \lg c \qquad (28)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Când $c < 10^{-6}$ M, pentru calcularea $[HO^-]$ (respectiv a pOH-ului) se ţine seama de $[HO^-]$ din apă:

$$pOH = -\lg(c + 10^{-7}) \qquad \text{şi} \qquad pH = 14 + \lg(c + 10^{-7}) \tag{28a}$$

iar dacă $c > 10^{-1}$ M se va calcula p_aOH:

$$p_aOH = -\lg a_{HO^-}$$

3.4.3. Relaţia Henderson

Relaţia lui Henderson se deduce din echilibrul general:

$$Acid_1 + Bază_2 \Leftrightarrow Bază_1 + Acid_2 \tag{29}$$

şi are următoarea expresie:

$$pH = \frac{1}{2}pK_{a_1} + \frac{1}{2}pK_{a_2} + \frac{1}{2}\lg\frac{[Baza_2]}{[Acid_1]} \tag{30}$$

unde: K_{a_1}, K_{a_2} sunt constantele de aciditate ale acizilor din cuplul 1, respectiv 2.

Relaţia se aplică pentru calcularea pH-ului soluţiilor de acizi şi baze slabe şi soluţiilor de săruri care hidrolizează ($K_h < 10^{-4}$). În aceste cazuri unul din cuplurile acido-bazice este apa, care poate funcţiona ca acid:

$$H_2O \Leftrightarrow HO^- + H^+$$

$$K_a = \frac{[HO^-]\cdot[H^+]}{[H_2O]} = 10^{-14} \tag{31}$$

sau ca bază:

$$H_2O + H^+ \Leftrightarrow H_3O^+$$

$$K_a = \frac{[H_2O]\cdot[H^+]}{[H_3O^+]} = 1 \tag{32}$$

ştiind că $[H_2O]=1$

3.4.4. Calcularea pH-ului soluţiilor de acizi slabi

Se consideră echilibrul general:

$$\underset{a_1}{H_mA} + \underset{b_2}{H_2O} \Leftrightarrow \underset{b_1}{H_{m-1}A^-} + \underset{a_2}{H_3O^+} \tag{33}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Disocierea acidului în treptele următoare este mică, pH-ul calculându-se ţinând seama doar de prima treaptă de disociere (de prima constantă de aciditate):

$$\left[H_3O^+\right] = \sqrt{K_{a_1} \cdot c} \tag{34}$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_{a_1} - \frac{1}{2} \lg c \tag{34a}$$

La acelaşi rezultat se ajunge dacă echilibrului (33) i se aplică relaţia lui Henderson (30), ştiind că $pK_{a_2} = 0$ ($K_{a_{H_3O^+}} = 1$), [bază$_2$]=1 şi c = concentraţia acidului slab.

3.4.5. Calcularea pH-ului soluţiilor de baze slabe

Din constanta de bazicitate a bazei slabe, BOH, care disociază conform echilibrului:

$$BOH \Leftrightarrow B^+ + HO^- \tag{35}$$

se obţine:

$$\left[HO^-\right] = \sqrt{K_b \cdot c} \tag{35a}$$

respectiv pOH şi pH-ul soluţiei:

$$\begin{aligned} pOH &= \frac{1}{2} pK_b - \frac{1}{2} \lg c \\ pH &= 14 - pOH = 14 - \frac{1}{2} pK_b + \frac{1}{2} \lg c \end{aligned} \tag{35b}$$

Amoniacul este o bază slabă solubilă şi pentru calcularea pH-ului se aplică şi relaţia lui Henderson (30) echilibrului (36):

$$\underset{b_2}{NH_3} + \underset{a_1}{H_2O} \Leftrightarrow \underset{a_2}{NH_4^+} + \underset{b_1}{HO^-} \tag{36}$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{a_{NH_4^+}} + \frac{1}{2} \lg c \tag{36a}$$

unde: c = concentraţia amoniacului şi $K_{a_{H_2O}} = 10^{-14}$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.4.6. Calcularea pH-ului unui amestec de acizi tari

Considerăm că avem un amestec de doi acizi tari, AT_1 şi AT_2, ce au concentraţia iniţială egală cu c_1 şi respectiv c_2. pH-ul soluţiei ce conţine amestecul de acizi tari se calculează cu ajutorul relaţiei (37) :

$$pH = -\lg(c_1 + c_2) \qquad (37)$$

3.4.7. Calcularea pH-ului unui amestec de acid tare şi acid slab

Considerăm că avem un amestec de acid tare (HA') de concentraţie c_1 şi un acid slab (HA) de concentraţie c. Acidul tare disociază total în soluţie, iar acidul slab parţial:

$$HA' + H_2O \rightarrow A'^- + H_3O^+$$
$$HA + H_2O \Leftrightarrow A^- + H_3O^+$$

echilibrul de disociere a acidului slab HA este caracterizat de constanta de aciditate:

$$K_a = \frac{[A^-]\cdot[H_3O^+]}{[HA]} = \frac{x(x + c_1)}{c}$$

pH-ul amestecului va fi:

$$pH = -\lg(c_1 + x) \qquad (38)$$

unde: x reprezintă concentraţia ionilor de hidrogen rezultată din disocierea acidului slab.

Dacă acidului este foarte slab constanta de aciditate a acestuia este foarte mică, pH-ul amestecului se poate calcula cu ajutorul relaţiei:

$$pH \approx -\lg c_1$$

3.5. Hidroliza sărurilor

Hidroliza sărurilor reprezintă reacţia dintre ionii sării şi moleculele apei, cu obţinerea unor soluţii cu caracter slab acid sau bazic:

$$\text{Sare} + H_2O \underset{\text{neutralizare}}{\overset{\text{hidroliză}}{\rightleftharpoons}} \text{Acid} + \text{Baza} \qquad (39)$$

Deoarece sarea este un electrolit tare echilibrul de hidroliză este:

$$M^+ + A^- + H_2O \Leftrightarrow HA + MOH \qquad (39a)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În funcție de natura produșilor de reacție (acizi și baze slabe, baze greu solubile, etc.) echilibrul este deplasat mai mult sau mai puțin spre dreapta.

Sărurile se pot clasifica în:

a) săruri care hidrolizează provenite din:

- acid tare și bază slabă (NH_4Cl, $BiCl_3$, etc.)
- acid slab și bază tare (CH_3COONa, KCN, Na_2CO_3, $NaHCO_3$, etc.)
- acid slab și bază slabă (CH_3COONH_4, NH_4CN, $(NH_4)_2S$, etc.)

b) săruri care nu hidrolizează provenite din:

- acid tare și bază tare (NaCl, KNO_3, K_2SO_4, etc.)

Hidroliza sărurilor este caracterizată prin constanta de hidroliză (K_h), grad de hidroliză (h) și pH-ul soluțiilor obținute.

3.5.1. Hidroliza sărurilor neutre

3.5.1.1. Hidroliza sărurilor provenite din bază tare și acid slab (BT+AS)

Se consideră sarea de tip M_mA care în soluție este disociată:

$$M_mA \rightarrow mM^+ + A^{m-}$$

ionul M^+ (Na^+, K^+) este neutru din punct de vedere acido-bazic, iar anionul A^{m-} (CH_3COO^- CN^-, CO_3^{2-}) are caracter bazic și reacționează cu ionii apei:

$$\underset{b_2}{A^{m-}} + H_2O \Leftrightarrow \underset{a_2}{HA^{(m-1)-}} + \underset{b_1}{HO^-} \qquad (40)$$
$$\qquad\quad a_1$$

Constanta de hidroliză în prima treaptă, K_{h_1} este:

$$K_{h_1} = \frac{\left[HA^{(m-1)-}\right] \cdot \left[HO^-\right]}{\left[A^{m-}\right]} = \frac{K_w}{K_{a_m}} \qquad (41)$$

Hidroliza în treptele următoare este mult mai redusă.

pH-ul soluției se calculează cu relația (42), obținută din expresia (41) sau aplicând relația lui Henderson, echilibrului (40):

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{a_m} + \frac{1}{2} \lg c \qquad (42)$$

Gradul de hidroliză definit ca raportul dintre concentrația substanței hidrolizate și concentrația inițială:

$$h = \frac{\left[HA^{(m-1)-}\right]}{c} = \frac{\left[HO^-\right]}{c} \qquad (43)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

se obține prin combinarea relațiilor (41) și (43):

$$h_1 = \sqrt{\frac{K_{h_1}}{c}} \qquad (43a)$$

3.5.1.2. Hidroliza sărurilor provenite de la acid tare și bază slabă (AT + BS)

Se consideră sarea de tip MX_n disociată în apă:

$$MX_n \rightarrow M^{n+} + nX^-$$

Anionul X^- este neutru din punct de vedere acido-bazic. Cu apa reacționează ionul M^{n+} (NH_4^+, Bi^{3+}, Ti^{4+}, etc.):

$$\underset{a_1}{M^{n+}} + \underset{b_2}{2H_2O} \Leftrightarrow \underset{b_1}{M(OH)^{(n-1)+}} + \underset{a_2}{H_3O^+} \qquad (44)$$

Constanta de hidroliză este dată de relația (45):

$$K_{h_1} = \frac{\left[M(OH)^{(n-1)+}\right] \cdot \left[H_3O^+\right]}{\left[M^{n+}\right]} = \frac{K_w}{K_{b_n}} \qquad (45)$$

Dacă M^{n+} este ionul NH_4^+ hidroliza decurge conform echilibrului:

$$\underset{a_1}{NH_4^+} + \underset{b_2}{H_2O} \Leftrightarrow \underset{b_1}{NH_3} + \underset{a_2}{H_3O^+} \qquad (44a)$$

Constanta de hidroliză, pH-ul și gradul de hidroliză se calculează cu relațiile (45a, 46, 47):

$$K_h = \frac{K_w}{K_{b_{NH_3}}} \qquad (45a)$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_{a_{NH_4^+}} - \frac{1}{2} \lg c \qquad (46)$$

$$h = \sqrt{\frac{K_h}{c}} \qquad (47)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.5.1.3. Hidroliza sărurilor provenite din acizi slabi şi baze slabe (AS+BS)

Conform echilibrului (39a) ambii ioni au caracter acido-bazic. Constanta de hidroliză, ţinând seama de echilibrul (39a), este dată de relaţia:

$$K_h = \frac{[MOH]\cdot[HA]}{[M^+]\cdot[A^-]} = \frac{K_w}{K_a \cdot K_b} \tag{48}$$

Dacă M^+ este ionul de NH_4^+ echilibrul (39a) devine:

$$\underset{a_1}{NH_4^+} + \underset{b_2}{A^-} \Leftrightarrow \underset{b_1}{NH_3} + \underset{a_2}{HA} \tag{49}$$

pH-ul şi gradul de hidroliză se calculează cu relaţiile (50) şi (51):

$$pH = \frac{1}{2}pK_{a_{NH_4^+}} + \frac{1}{2}pK_{a_{HA}} \tag{50}$$

$$h = \frac{\sqrt{K_h}}{1+\sqrt{K_h}} \tag{51}$$

În cazul sărurilor provenite din acizi dibazici, de exemplu $(NH_4)_2CO_3$ şi $(NH_4)_2S$, constanta şi gradul de hidroliză devin:

$$K_{h_1} = \frac{K_w}{K_b \cdot K_{a_2}} \tag{52}$$

$$h_1 = \frac{\sqrt{K_{h_1}}}{1+\sqrt{K_{h_1}}} \tag{53}$$

unde: K_{h_1} şi K_{a_2} reprezintă constanta de hidroliză în prima treaptă, respectiv constanta a doua de disociere a acidului H_2CO_3 sau a H_2S.

3.5.2. Hidroliza sărurilor acide de tip $Na_{m-1}HA$

Aceste săruri hidrolizează conform echilibrului:

$$HA^{(m-1)-} + H_2O \Leftrightarrow H_2A^{(m-2)-} + HO^- \tag{54}$$

şi au constanta de hidroliză şi gradul de hidroliză egale cu:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$K_{h_1} = \frac{\left[H_2A^{(m-2)-}\right]\cdot\left[HO^-\right]}{\left[HA^{(m-1)-}\right]} = \frac{K_w}{K_{a_{m-1}}} \qquad (55)$$

$$h_1 = \sqrt{\frac{K_{h_1}}{c}} \qquad (56)$$

Aplicarea relației Henderson echilibrului (54) pentru calcularea pH-ului duce la obținerea unor valori mai mari decât în realitate.

Pentru calcularea corectă a pH-ului trebuie să se țină seama de caracterul amfoter acido-bazic al anionului acid $HA^{(m-1)-}$:

$$\underset{a_1}{HA^{(m-1)-}} + \underset{b_2}{HA^{(m-1)-}} \Leftrightarrow \underset{b_1}{A^{m-}} + \underset{a_2}{H_2A^{(m-2)-}} \qquad (57)$$

Prin aplicarea relației lui Henderson rezultă:

$$pH = \frac{1}{2}pK_{a_m} + \frac{1}{2}pK_{a_{m-1}} \qquad (58)$$

deoarece $[Acid_1] = [Bază_2]$

3.6. Soluții tampon

Soluțiile tampon sunt soluțiile formate din acizi slabi sau baze slabe și din bazele, respectiv acizii conjugați (de exemplu, CH_3COOH–CH_3COONa, NH_3–NH_4Cl, Na_2HPO_4–NaH_2PO_4) și au proprietatea de a-și modifica puțin pH-ul la adăugarea unor cantități mici de acizi sau baze tari.

pH-ul soluțiilor tampon, indiferent dacă sunt acide sau bazice se calculează cu relația (59):

$$pH = pK_a + \lg\frac{[Baza]}{[Acid]} \qquad (59)$$

pH-ul depinde de natura componenților, de raportul [Bază]/[Acid], și de concentrația bazei și a acidului. Soluția are putere mare de tamponare când raportul [Bază]/[Acid]=1, iar concentrația bazei și a acidului variază între 10^{-1} – 1M. În aceste condiții pH-ul variază între $pH = pK_a \pm 1$. Când [Bază]=[Acid] $\rightarrow$ 0, pH-ul soluției tinde către pH-ul apei.

3.7. Probleme

1. O soluție de HCl (CH_3COOH) are pH=2,5. Care este concentrația HCl (CH_3COOH) ?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Se dă: $K_{a_{CH_3COOH}} = 10^{-5}$

Răspuns: $3{,}16 \cdot 10^{-3}$M HCl; 1M CH_3COOH

2. 10mL soluție de HCl (CH_3COOH) 10^{-1}M sunt amestecați cu 90mL H_2O. Care sunt pH-urile soluțiilor inițiale și finale?
Se dă: $K_{a_{CH_3COOH}} = 10^{-5}$

Răspuns: soluția inițială: pH=1, pH=3
Soluția finală: pH=2, pH=3,5

3. Se amestecă 10mL soluție de HCl cu pH=2, cu 90mL soluție de HNO_3 cu pH=1. Care este pH-ul soluției obținute?

Răspuns: pH=1,04

4. Se amestecă 90mL soluție de NaOH cu pH=11, cu 10mL soluție de HCl cu pH=3. Care este pH-ul soluției obținute?

Răspuns: pH=10,63

5. Ce pH are o soluție de NH_3 1,7% ($d \cong 1$) ?
Se dă: $M_{NH_3} = 17$, $K_{b_{NH_3}} = 10^{-5}$

Răspuns: $c_{NH_3} = 1M$, pH=11,5

6. Câte grame de NaOH sau de Na_2CO_3 sunt necesare pentru a prepara 500mL soluție cu pH=12?
Se dă: $M_{NaOH} = 40$, $M_{Na_2CO_3} = 106$, $K_{a_1} = 10^{-6}$, $K_{a_2} = 10^{-10}$

Răspuns: $c_{NaOH} = 10^{-2}\,mol/L \rightarrow 0{,}200gNaOH/500mL$
$c_{Na_2CO_3} = 1mol/L \rightarrow 53gNa_2CO_3/500mL$

7. O soluție 10^{-1}M a unei sări de tip NaA are pH=9. Ce constantă de aciditate are acidul slab HA?

Răspuns: $K_a = 10^{-5}$ sau pK_a=5

8. Care este concentrația ionului CrO_4^{2-} într-o soluție 10^{-1}M de $K_2Cr_2O_7$, la pH=1 și 5?
Se dă: $K_{h_{Cr_2O_7^{2-}}} = 10^{-15}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Răspuns: 10^{-7} ioni-g CrO_4^{2-}/L; 10^{-1} ioni-g $Cr_2O_7^{2-}$

9. Ce pH au următoarele soluții:
a. H_3PO_4 10^{-1}M
b. NaH_2PO_4 10^{-1}M
c. Na_2HPO_4 10^{-1}M
Se dă: $K_{a_1} = 10^{-2}, K_{a_2} = 10^{-7}, K_{a_3} = 10^{-12}$

Răspuns: a. 1,5; b. 4,5; c. 9,5

10. Care este pH-ul soluției obținute prin dizolvarea a 10,6g Na_2CO_3 și a 0,84g $NaHCO_3$ în 100mL soluție?
Se dă: $M_{Na_2CO_3} = 106$, $M_{NaHCO_3} = 84$, $K_{a_1} = 10^{-6}$, $K_{a_2} = 10^{-10}$

Răspuns: $c_{Na_2CO_3} = 1M$, $c_{NaHCO_3} = 10^{-1}M$, pH=11

11. Cum se modifică pH-ul soluțiilor:
a. CH_3COOH 1M
b. CH_3COONa 1M
c. amestec echimolar CH_3COOH-CH_3COONa 1M
d. NH_3 1M
e. NH_4Cl 1M
f. amestec echimolar NH_3-NH_4Cl 1M
la adăugarea a 0,1moli HCl sau a 0,1 moli NaOH?
Se dă: $K_{a_{CH_3COOH}} = 10^{-5}$, $K_{b_{NH_3}} = 10^{-5}$, $V_{soluțiilor} = 1L$

Răspuns: a. 2,5; ≅1; 4,05
b. 10; 5,95; ≅ 13
c. 5; 4,95; 5,05
d. 11,5; 9,95; ≅ 13
e. 4,5; ≅ 1; 8,05
f. 9; 8,95; 9,05

4. Echilibre cu schimb de ioni sau molecule (de complexare)

4.1. Generalități

Din punct de vedere analitic combinațiile complexe sunt considerate substanțe acceptoare și/sau donoare de ioni sau molecule:

$$\text{Acceptor} + i\pi \Leftrightarrow \text{Donor} \qquad (60)$$

unde: *acceptorul* reprezintă un complex de ordin inferior (inclusiv ionul metalic)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

donorul reprezintă un complex de ordin superior

π este anionul sau molecula neutră care se transferă între donor şi acceptor (ligandul)

Conform echilibrului (60) reacţia de formare a unei combinaţii complexe se poate reprezenta astfel:

$$\underset{\text{acceptor}}{M^{n+}} + i\,;\underset{\text{donor}}{L^{m-}} \Leftrightarrow ML_i^{n-mi} \qquad (61)$$

unde: M^{n+} este ionul metalic generator de combinaţii complexe

L este ligandul, care poate fi un anion (X^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$, CN^-, etc.) o moleculă neutră (NH_3, α,α'–dipiridil, o–fenantrolina, etc.) sau un reactiv organic cu grupări reactive mixte (oxina, acid rubeanic, dimetilglioxima, etc.) . El posedă dublete de electroni libere cu care formează legături covalent-coordinative cu ionul metalic.

i reprezintă numărul de liganzi coordinaţi la ionul metalic. El poate fi 0,1,2,...,N în funcţie de concentraţia ligandului şi de raza ionică a metalului şi a ligandului.

N este egal cu numărul maxim de coordinaţie al ionului metalic numai când ligandul este monodentat.

Sarcina electrică a fiecărui complex se calculează conform echilibrului (61) . Pentru simplificarea scrierii echilibrelor chimice de formare a combinaţiilor complexe se renunţă la sarcinile componenţilor formatori de complecşi. În aceste condiţii echilibrul (61) devine:

$$M + iL \Leftrightarrow ML_i \qquad (62)$$

Complecşii sunt caracterizaţi prin constantele totale de stabilitate:

$$\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M]\cdot[L]^i} \qquad (63)$$

unde: i = 0,1,2,...,N (complecşi de ordinul 0,1,2,...,N) (pentru i = 0→ β_0 =1) .
Combinaţiile complexe se formează în trepte (succesiv) conform echilibrului (64) :

$$\begin{aligned} &M + L \Leftrightarrow ML \\ &ML + L \Leftrightarrow ML_2 \\ &\vdots \\ &ML_{i-1} + L \Leftrightarrow ML_i \end{aligned} \qquad (64)$$

caracterizat de constantele de stabilitate succesive:

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M]\cdot[L]}$$

$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML]\cdot[L]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$K_i = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}] \cdot [L]} \qquad (65)$$

unde: $i = 1,2,\ldots,N$

Între constantele de stabilitate totale β_i ale complexului de tipul ML_i şi constantele succesive de formare există relaţia:

$$\beta_i = \prod_1^N K_i \qquad (66)$$

Stabilitatea combinaţiilor complexe se exprimă şi prin constantele de instabilitate, β_N':

$$\beta_N' = \frac{1}{\beta_N} \qquad (63a)$$

4.2. Stabilitatea combinaţiilor complexe

Stabilitatea combinaţiilor complexe este determinată pe de o parte de natura ionului metalic (stare de oxidare, structura electronică, raza ionică, etc.) şi de natura ligandului (bazicitate, rază, stuctura reactivului, etc.), iar pe de altă parte de mediul de reacţie (tăria ionică, pH, constanta dielectrică, prezenţa altor substanţe care pot reacţiona cu ionul metalic sau cu ligandul).

Constantele de stabilitate care depind numai de natura ionului metalic şi a ligandului, determinate în condiţii termodinamice speciale se numesc *constante de stabilitate* (succesive sau totale) *termodinamice*, iar cele determinate în condiţiile reale de lucru (dependente şi de mediul de reacţie) se numesc *constante de stabilitate reale, aparente, condiţionale.*

4.2.1. Influenţa pH-ului

Se consideră combinaţia complexă ML_N care în soluţie apoasă disociază conform echilibrului:

$$ML_N \Leftrightarrow M + NL \qquad (67)$$

caracterizată de constanta de stabilitate:

$$\beta_N = \frac{[ML_N]}{[M] \cdot [L]^N} \qquad (68)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În prezența ionilor de hidroniu, ligandul L (dacă este o moleculă neutră sau un anion cu caracter acido-bazic) se protonează conform echilibrului general:

$$L^{m-} + iH_3O^+ \Leftrightarrow H_iL^{(m-i)-} + iH_2O \qquad (69)$$

unde i = 0,1,2,...,m

Acizii rezultați sunt caracterizați de constantele de aciditate: $K_{a_m}, K_{a_{m-1}}, \ldots, K_{a_1}$.

Dacă se notează cu [L'] concentrația speciilor protonate și a speciei neprotonate:

$$[L'] = [L^{m-}] + [HL^{(m-1)-}] + [H_2L^{(m-2)-}] + \ldots + [H_mL] \qquad (70)$$

și dacă se substitue concentrațiile formelor acide cu valorile lor din constantele de aciditate se obține relația:

$$\alpha_{(H)} = \frac{[L']}{[L^{m-}]} = 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_m}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_m} \cdot K_{a_{m-1}}} + \ldots + \frac{[H_3O^+]^m}{\prod_1^m K_{a_i}} \qquad (71)$$

unde: $\alpha_{(H)}$ reprezintă coeficientul de reacție competitivă (Schwarzenbach), are o valoare supraunitară și tinde către 1 odată cu creșterea pH-ului.

Constanta condițională de stabilitate a complexului ML_N, în mediu acid, devine:

$$\beta_{N(H)} = \frac{[ML_N]}{[M] \cdot [L']^N} = \frac{\beta_N}{\alpha_{(H)}^n} \qquad (72)$$

Dacă în soluție sunt prezenți și alți ioni metalici, M', ligandul L poate reacționa cu aceștia formând complecși de tipul $M'L_i$ care influențează, de asemenea, echilibrul (67).

4.2.2. Influența liganzilor străini

Se consideră combinația complexă ML_N ce disociază conform echilibrului (67) și este caracterizată de constanta de stabilitate (68).

În prezența unor liganzi străini notați cu X (anioni sau molecule neutre) ionul metalic este complexat mai mult sau mai puțin de aceștia:

$$M + iX \Leftrightarrow MX_i \qquad (73)$$

complecșii formați sunt caracterizați de constantele de stabilitate:

$$\beta_i = \frac{[MX_i]}{[M] \cdot [X]^i} \qquad (74)$$

Dacă se notează cu [M'] concentrația totală a ionului metalic necomplexat și complexat cu liganzii X în soluție:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$[M'] = [M] + [MX] + [MX_2] + \ldots + [MX_N] \quad (75)$$

şi dacă se substituie concentraţiile complecşilor în relaţia (75) cu valorile lor din relaţiile (74) se obţine coeficientul de reacţie competitivă:

$$\alpha_{(X)} = \frac{[M']}{[M]} = 1 + \beta_1[X] + \beta_2[X]^2 + \ldots + \beta_N[X]^N \quad (76)$$

unde: β_1, β_2,..., β_N sunt constantele de stabilitate totale ale complecşilor ionului metalic cu liganzii X.

Coeficientul de reacţie competitivă $\alpha_{(X)} \geq 1$.

Constanta condiţională de stabilitate a complexului ML_N, în prezenţa ligandului străin X devine:

$$\beta_{N(X)} = \frac{[ML_N]}{[M'] \cdot [L]^N} = \frac{\beta_N}{\alpha_{(X)}} \quad (77)$$

4.2.3. Influenţa simultană a pH-ului şi a liganzilor străini

Echilibrul (67) poate fi influenţat de prezenţa simultană a ionilor de hidroniu şi a liganzilor străini, caz în care constanta condiţională de stabilitate se calculează cu ajutorul relaţiei (78):

$$\beta_{N(H,X)} = \frac{\beta_N}{\alpha_{(X)} \cdot \alpha_{(H)}^N} \quad (78)$$

4.3. Concentraţia speciilor complexe la echilibru

4.3.1. Gradul de formare al speciilor complexe la echilibru

Se consideră concentraţia ionului metalic egală cu c_M ioni g/L. În prezenţa unui ligand, L se formează complecşii succesivi ML_i cu constantele totale de stabilitate:

$$\beta_i = \frac{[MX_i]}{[M] \cdot [L]^i}$$

unde: $0 \leq i \leq N$, iar $\beta_0 = 1$.

La echilibru, suma concentraţiilor speciilor complexe va fi egală cu c_M:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$c_M = \sum_{i=0}^{N} [ML_i] = [M] \sum_{i=0}^{N} \beta_i \cdot [L]^i \qquad (79)$$

Gradul de formare (α_c) al unei specii complexe la echilibru este dat de relaţia (80)

$$\alpha_c = \frac{[ML_c]}{c_M} = \frac{[ML_c]}{\sum_{i=0}^{N} [ML_i]} = \frac{\beta_c \cdot [L]^c}{\sum_{i=0}^{N} \beta_i [L]^i} \qquad (80)$$

Un complex de tipul ML_N are N+1 grade de formare:

$$\alpha_0 = \frac{[M]}{c_M} = \frac{1}{\sum_{0}^{N} \beta_i \cdot [L]^i} \qquad (80a)$$

$$\alpha_1 = \frac{[ML]}{c_M} = \frac{\beta_1 [L]}{\sum_{0}^{N} \beta_i \cdot [L]^i} \qquad (80b)$$

.....

$$\alpha_N = \frac{[ML_N]}{c_M} = \frac{\beta_N \cdot [L]^N}{\sum_{0}^{N} \beta_i \cdot [L]^i} \qquad (80c)$$

Suma gradelor de formare este egală cu 1:

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \ldots + \alpha_c + \ldots + \alpha_N = 1$$

Odată cu creşterea concentraţiei de ligand, α_0 scade continuu de la 1 la 0, α_N creşte continuu de la 0 la 1 (pentru exces de reactiv) , iar gradele de formare α_1-α_{N-1} prezintă maxime pentru o valoare a concentraţiei de reactiv (ligand) calculată din relaţia (81) :

$$\frac{d\alpha_i}{dL} = 0 \qquad (81)$$

De exemplu, pentru un complex de tipul ML_2 concentraţia ligandului pentru gradul de formare α_1 maxim este:

$$[L] = \sqrt{\frac{1}{\beta_2}} = \sqrt{\frac{1}{K_1 \cdot K_2}}$$

Înlocuind aceste valori în relaţia (80b) se obţine:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\alpha_{L_{max}} = \frac{1}{1+2\sqrt{\frac{K_2}{K_1}}}$$

4.3.2. Calcularea concentraţiei speciilor complexe la echilibru

a) Din gradele de formare calculate conform relaţiei (80) se determină concentraţia tuturor speciilor la echilibru:

$$[ML_i]=\alpha_i \cdot c_M \qquad (82)$$

unde: $0 \le i \le N$

b) Când $c_M << c_L$, se formează în concentraţie mare ultimul complex ML_N şi din constanta de stabilitate:

$$\beta_N = \frac{[ML_N]}{[M]\cdot[L]^N}$$

se calculează concentraţia complexului de ordinul zero, [M] :

$$[M]=\frac{[ML_N]}{\beta_N \cdot [L]^N} \cong \frac{c_M}{\beta_N (c_L - Nc_M)^N} \cong \frac{c_M}{\beta_N \cdot c_L^N} \qquad (83)$$

unde: $[ML_N] \cong c_M$, iar $C_L - NC_M \cong c_L$

5. Echilibre de precipitare-dizolvare

5.1. Generalităţi

Dizolvarea unei substanţe solide într-un solvent pur este un proces fizic de trecere a substanţei la nivel molecular sau ionic în masa solventului în urma unor interacţii de natură electrostatică între particulele substanţei care se dizolvă şi moleculele solventului.

Solubilitatea substanţei în solventul pur este definită prin cantitatea maximă de substanţă care se dizolvă într-un anumit volum de solvent şi la o anumită temperatură. Ea reprezintă concentraţia soluţiei saturate şi se exprimă în moli de substanţă dizolvată într-un litru de soluţie. În funcţie de solubilitate substanţele se clasifică în: substanţe uşor solubile, mediu şi greu solubile.

În analiza chimică bazată pe echilibre de precipitare sunt necesare cel puţin două condiţii:

a) reactivul să fie solubil în apă şi în mediul de reacţie,

b) compusul rezultat între reactiv şi substanţa de analizat să fie cât mai greu solubil.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.2. Solubilitatea sărurilor greu solubile

Compuşii greu solubili (solubilitate mai mică de 10^{-5} moli/L) rezultaţi din reacţia dintre ionii metalici şi reactivii analitici prezintă importanţă analitică atât în determinări calitative şi cantitative, cât şi în separarea componenţilor bazată pe reacţii de dizolvare-precipitare selectivă.

Echilibrul de dizolvare-precipitare din soluţie apoasă saturată a unei sări greu solubile de tipul M_mA_n este următorul:

$$\underset{\text{fază solidă}}{M_mA_n} \underset{\text{precipitare}}{\overset{\text{dizolvare}}{\rightleftharpoons}} (M_mA_n)_{diz.} \rightleftharpoons \underset{\text{(soluţie saturată)}}{mM^{n+} + nA^{m-}} \qquad (84)$$

Compusul greu solubil M_mA_n este caracterizat de ***produsul de solubilitate*** (P_s) definit ca produsul concentraţiei ionilor în ***soluţie saturată:***

$$P_s = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n \qquad (85)$$

Dacă într-o soluţie se realizează:

a) $$[M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n > P_s \qquad (86)$$

• soluţia este suprasaturată şi are loc precipitarea compusului M_mA_n

b) $$[M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n < P_s \qquad (87)$$

• soluţia este nesaturată şi are loc dizolvarea precipitatului sau nu se formează precipitat.

Între solubilitatea substanţei M_mA_n în apă, concentraţia ionilor din soluţie şi produsul de solubilitate există o corelaţie de tipul:

$$s_0 = [M_mA_n]_{diz.} = \frac{1}{m}[M^{n+}] = \frac{1}{n}[A^{m-}] \qquad (88)$$

şi respectiv

$$s_0 = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n}} \qquad (89)$$

5.3. Factorii care influenţează solubilitatea

Echilibrul de dizolvare-precipitare (84) este influenţat atât de natura substanţei greu solubile M_mA_n şi a solventului, cât şi de mediul de reacţie (tăria ionică a soluţiei, excesul de reactiv necomplexant şi complexant, pH, agenţi complexanţi etc.).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.3.1. Tăria ionică (efectul de sare)

În cazul în care în soluția sării greu solubile M_mA_n există sau se introduc săruri solubile care nu reacționează cu ionii M^{n+} , respectiv A^{m-} solubilitatea substanței M_mA_n crește datorită creșterii tăriei ionice a soluției, respectiv micșorarea factorului de activitate, conform relației (90):

$$s = \frac{1}{f_{\pm}} \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n}} = \frac{1}{f_{\pm}} s_0 \qquad (90)$$

unde: $f_{\pm}$ reprezintă factorul mediu de activitate și are o valoare subunitară.

5.3.2. Ionul comun necomplexant

Dacă reacției de precipitare:

$$mM^{n+} + nA^{m-} \Leftrightarrow M_mA_n \qquad (91)$$

i se adaugă în exces unul din componenți (A^{m-} sau M^{n+}) echilibrul se deplasează mai mult spre dreapta în sensul trecerii cantitative a componentului M^{n+}, respectiv A^{m-} în produsul greu solubil M_mA_n . Solubilitatea compusului M_mA_n devine:

$$s = \sqrt[m]{\frac{P_s}{m^m \cdot c^n_{A^{m-}}}} \quad \text{(pentru exces de } A^{m-}\text{)} \qquad (92)$$

$$s = \sqrt[n]{\frac{P_s}{n^n \cdot c^m_{M^{n+}}}} \quad \text{(pentru exces de } M^{n+}\text{)} \qquad (93)$$

unde: $c_{A^{m-}}$ și $c_{M^{n+}}$ sunt concentrațiile în exces.

5.3.3. Ionul comun complexant

În cazul precipitării ionilor de Hg^{2+}, Bi^{3+} cu iodură de potasiu, a ionului Ag^+ cu clorură, a ionilor de Zn^{2+}, Al^{3+}, Sn^{2+} cu baze tari, excesul de reactiv duce la dizolvarea precipitatului datorită formării ionilor complecși, $[HgI_4]^{2-}$, $[BiI_4]^-$, $[AgCl_2]^-$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Al(OH)_4]^-$, $[Sn(OH)_4]^{2-}$.

Se poate calcula concentrația maximă de reactiv pentru care solubilitatea compusului greu solubil să fie minimă. De exemplu, precipitarea ionului de Ag^+ cu anionul Cl^-:

$$Ag^+ + Cl^- \Leftrightarrow AgCl \qquad (94)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Clorura de argint rezultată poate fi considerată atât o sare greu solubilă cu produsul de solubilitate:

$$P_s = [Ag^+] \cdot [Cl^-] \tag{95}$$

cât şi ca un complex de ordinul întâi cu constanta de stabilitate:

$$\beta_1 = \frac{[AgCl]}{[Ag^+] \cdot [Cl^-]} \tag{96}$$

AgCl reacţionează cu excesul de ligand şi formează complexul solubil $[AgCl_2]^-$:

$$AgCl + Cl^- \Leftrightarrow [AgCl_2]^- \tag{97}$$

caracterizat de constanta succesivă K_2:

$$K_2 = \frac{[AgCl_2^-]}{[AgCl] \cdot [Cl^-]} \tag{98}$$

sau de constanta totală de stabilitate β_2:

$$\beta_2 = \frac{[AgCl_2^-]}{[Ag^+] \cdot [Cl^-]^2} \tag{99}$$

Solubilitatea AgCl este dată de relaţia:

$$s = [Ag^+] + [AgCl] + [AgCl_2^-] \tag{100}$$

După efectuarea substituirilor se obţine:

$$s = \frac{P_s}{[Cl^-]} \left\{ 1 + \beta_1 \cdot [Cl^-] + \beta_2 \cdot [Cl^-]^2 \right\} \tag{100a}$$

Pentru a calcula concentraţia maximă de Cl^- pentru care solubilitatea este minimă se derivează relaţia (100a) şi se egalează cu zero:

$$\frac{ds}{d[Cl^-]} = 0 \tag{101}$$

de unde rezultă:

$$[Cl^-] = \sqrt{\frac{1}{\beta_2}} \tag{102}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.3.4. Influenţa pH-ului

Concentraţia ionilor de hidroniu influenţează, în special, solubilitatea sărurilor greu solubile provenite de la acizi slabi (anionul A^{m-} are caracter bazic). Efectul este asemănător cu cel asupra stabilităţii combinaţiilor complexe (sărurile greu solubile sunt, de fapt, cazuri particulare de complecşi).

Se consideră sarea greu solubilă M_mA_n definită de echilibrul de precipitare-dizolvare:

$$M_mA_n \Leftrightarrow mM^{n+} + nA^{m-}$$

şi de produsul de solubilitate:

$$P_s = \left[M^{n+}\right]^m \cdot \left[A^{m-}\right]^n \tag{103}$$

anionul A^{m-} se protonează în trepte obţinându-se speciile acide:

$$A^{m-} + iH_3O^+ \Leftrightarrow H_iA^{(m-i)-} + iH_2O \tag{104}$$

caracterizate de constantele de aciditate $K_{a_m}, K_{a_{m-1}}, \ldots, K_{a_1}$.

Adaptând relaţia (71) la acest caz se obţine coeficientul de reacţie competitivă $\alpha_{(H)}$:

$$\alpha_{(H)} = \frac{[A']}{[A^{m-}]} = 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_m}} + \ldots + \frac{[H_3O^+]^m}{\prod_m^1 K_{a_i}} \tag{105}$$

unde $\alpha_{(H)} \geq 1$.

Solubilitatea compusului M_mA_n în funcţie de concentraţia ionilor M^{n+} şi A' este:

$$s = \frac{1}{m}\left[M^{n+}\right] = \frac{1}{n}[A'] = \frac{1}{n}\alpha_{(H)}\left[A^{m-}\right]$$

Înlocuind în relaţia produsului de solubilitate (103) se obţine:

$$s = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n} \cdot \alpha_{(H)}^n} = s_0 \sqrt[m+n]{\alpha_{(H)}^n} \tag{106}$$

5.3.5. Influenţa complexării

Se consideră echilibrul de dizolvare-precipitare al compusului greu solubil M_mA_n:

$$M_mA_n \Leftrightarrow mM^{n+} + nA^{m-}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

caracterizat de produsul de solubilitate:

$$P_s = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$$

Ionul metalic poate participa, în prezența unor liganzi (asemănător cu influența liganzilor străini asupra stabilității combinațiilor complexe) la reacții competitive de formare a unor compleeși conform echilibrului:

$$M + iX \Leftrightarrow MX_i$$

caracterizați prin constanta de stabilitate:

$$\beta_i = \frac{[MX_i]}{[M]\cdot[X]^i} \text{ , unde i=0,1,...,N}$$

Solubilitatea compusului M_mA_n este dată de relația:

$$s = [M_mA_n]_{diz.} = \frac{1}{n}\cdot[A^{m-}] = \frac{1}{m}\cdot[M']$$

unde:

$$[M'] = [M] + [MX] + [MX_2] + \ldots + [MX_N]$$

După substituțiile și calculele necesare se obține relația (107) :

$$s = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n}\cdot\alpha_{(X)}^m} = s_0\sqrt[m+n]{\alpha_{(X)}^m} \qquad (107)$$

Coeficientul de reacție competitivă, $\alpha_{(X)}$ este dat de relația (76) .
s și s_0 sunt solubilitățiile compusului M_mA_n în prezența și în absența ligandului străin X.
Cum $\alpha_{(X)} \geq 1 \rightarrow s > s_0$.

5.4. Calcularea pH-ului de precipitare al sărurilor greu solubile de tip MA (sulfuri, oxalați, cromați,etc.)

a) Se poate aplica relația (106) unde $\alpha_{(H)}$ are valoarea:

$$\alpha_{(H)} = 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_2}\cdot K_{a_1}} \cong \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_2}\cdot K_{a_1}}$$

Solubilitatea devine:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$s = \sqrt{P_s \cdot \frac{\left[H_3O^+\right]^2}{K_{a_2} \cdot K_{a_1}}} \qquad (106a)$$

Solubilitatea s este substituită cu concentraţia ionului metalic $\left[M^{2+}\right]$ sau $c_{M^{n+}}$. După efectuarea calculelor se obţine:

$$pH = \frac{1}{2} \lg P_s - \frac{1}{2} \lg K_{a_1} K_{a_2} - \lg\left[M^{2+}\right] \qquad (108)$$

b) Calcularea pH-ului de precipitare se poate face mai corect plecând de la echilibrul de disociere al acidului H_2A:

$$H_2A + H_2O \Leftrightarrow A^{2-} + 2H_3O^+$$

$$K_{a_1} \cdot K_{a_2} = \frac{\left[A^{2-}\right] \cdot \left[H_3O^+\right]^2}{\left[H_2A\right]}$$

şi de la produsul de solubilitate al compusului format:

$$M^{2+} + A^{2-} \Leftrightarrow MA \qquad P_s = [M^{2+}] \cdot [A^{2-}]$$

Se substituie concentraţia $[A^{2-}]$ din constanta de disociere a acidului cu valoarea ei din P_s:

$$\left[H_3O^+\right]^2 = \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot c}{\left[A^{2-}\right]} = \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot c}{P_s} \cdot \left[M^{2+}\right]$$

După efectuarea calculelor se obţine:

$$pH = -\frac{\lg K_1 \cdot K_2 \cdot c}{2} + \frac{1}{2} \lg P_s - \frac{1}{2} \lg\left[M^{2+}\right] \qquad (109)$$

unde: c reprezintă concentraţia iniţială a reactivului (H_2A).

De exemplu, pentru precipitarea sulfurilor de tip MS ($K_{a_1} = 10^{-7}$, $K_{a_2} = 10^{-15}$, $c_{H_2S} = 10^{-1}M$) se obţine o valoare a pH-ului dată de relaţia (109a):

$$pH = 11{,}5 + \frac{1}{2} \lg P_s - \frac{1}{2} \lg\left[M^{2+}\right] \qquad (109a)$$

c) Calcularea pH-ului de precipitare al cromaţilor de bariu, stronţiu, plumb, etc. se poate face cu ajutorul relaţiilor (108-109) când precipitarea se realizează cu anionul CrO_4^{2-} sau cu ajutorul relaţiei (112) când se foloseşte pentru precipitare anionul $Cr_2O_7^{2-}$, care hidrolizează în soluţie conform echilibrului:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$Cr_2O_7^{2-} + 3H_2O \Leftrightarrow 2CrO_4^{2-} + 2H_3O \quad (110)$$

$$K_h = \frac{\left[CrO_4^{2-}\right]^2 \cdot \left[H_3O^+\right]^2}{\left[Cr_2O_7^{2-}\right]} = 10^{-15} \quad (111)$$

Dacă se consideră $[K_2Cr_2O_7] = c_{K_2Cr_2O_7}$ se obține:

$$\left[CrO_4^{2-}\right] \cdot \left[H_3O^+\right] = \sqrt{K_h \cdot c_{K_2Cr_2O_7}} \quad (111a)$$

$$\left[H_3O^+\right] = \frac{\sqrt{K_h \cdot c_{K_2Cr_2O_7}}}{\left[CrO_4^{2-}\right]}$$

Concentrația $[CrO_4^{2-}]$ este înlocuită cu valoarea ei din $P_s=[CrO_4^{2-}]\cdot[M^{2+}]$. În final rezultă relația:

$$pH = -\frac{1}{2}\lg K_h \cdot c_{K_2Cr_2O_7} + \lg P_s - \lg\left[M^{2+}\right] \quad (112)$$

5.5. Calcularea pH-ului de precipitare al hidroxizilor greu solubili

Se consideră reacția de precipitare a hidroxizilor greu solubili, $M(OH)_n$:

$$M^{n+} + nHO^- \Leftrightarrow M(OH)_n$$

caracterizați de produsul de solubilitate:

$$P_s = \left[M^{n+}\right] \cdot \left[HO^-\right]^n \quad (113)$$

Se substituie $[HO^-]$ cu valoarea sa din produsul ionic al apei, în final obținându-se relația (114):

$$pH = 14 + \frac{1}{n}\lg P_s - \frac{1}{n}\lg\left[M^{n+}\right] \quad (114)$$

Observații:

a) Din relațiile (108), (109), (109a), (112) și (114) se observă că pH-ul de precipitare depinde și de ***concentrația ionului metalic.*** Ca urmare, precipitarea unui compus are loc într-un interval de pH sau de concentrație de reactiv, de la începerea precipitării ionului metalic (la concentrația inițială c_M) și până la precipitarea cantitativă ($c_M<10^{-5}$ioni g/L).

b) În ***prezența agenților complexanți*** precipitarea ionilor metalici are loc la concentrații de reactivi și la pH-uri mai mari, în funcție de stabilitatea complexului.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Concentraţia ionului metalic $[M^{n+}]$ din soluţia agentului complexant se calculează cu ajutorul relaţiei (82) (unde i =0):

$$\left[M^{n+}\right] = \alpha_0 \cdot c_M$$

sau pentru un exces de ligand cu ajutorul relaţiei (83) :

$$\left[M^{n+}\right] = \frac{c_M}{\beta_N \cdot c_L^N}$$

care substituite în relaţiile (108), (109), (109a), (112) şi (114) se calculează pH-ul în prezenţa agenţilor mascanţi.

5.6. Alegerea reactivului de precipitare şi a condiţiilor de lucru

Alegerea reactivului de precipitare nu constituie o problemă dacă acesta este solubil în apă şi în mediul de reacţie. În acest caz este necesar numai ca produsul de reacţie să fie greu solubil.

Solubilitatea reactivilor organici depinde însă de pH. De exemplu, pentru reactivul de tipul HR, cu constanta de aciditate K_a, solubilitatea este dată de relaţiile (115), iar a compusului său cu ionul metalic M^+, MR este dată de relaţia (116):

$$s = [HR] + [R^-] = [HR]\left(1 + \frac{[R^-]}{[HR]}\right)$$

$$s = s_0\left(1 + \frac{K_a}{[H_3O^+]}\right) = s_0\left(1 + 10^{pH - pK_a}\right) \qquad (115)$$

$$s = \sqrt{P_s\left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a}\right)} = \sqrt{P_s\left(1 + 10^{pK_a - pH}\right)} \qquad (116)$$

În figura 1 se prezintă variaţia solubilităţii reactivului HR şi a compusului MR în funcţie de pH-ul soluţiei.

Se observă că mediul optim de reacţie pentru precipitarea ionului metalic trebuie să aibă $pH > pK_a$, unde reactivul are solubilitatea mai mare decât compusul MR.

Observaţie:

Dacă pH-ul soluţiei este mult prea mare ionul metalic poate precipita sub formă de hidroxid şi nu ca MR.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

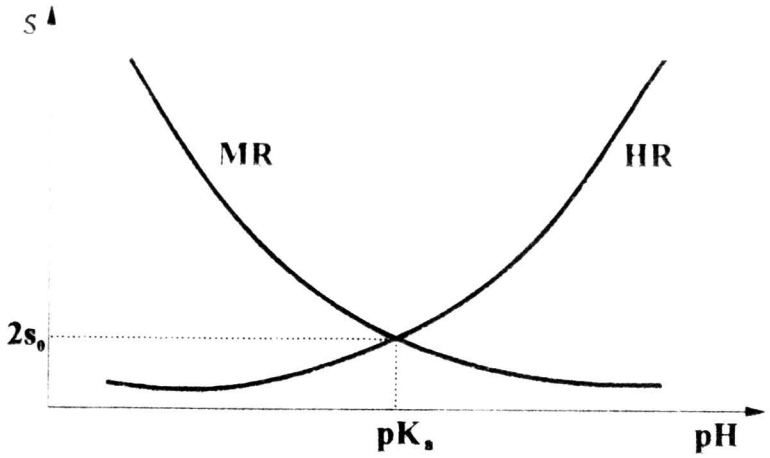


Fig.1. Variaţia solubilităţii reactivului organic (HR) şi a compusului său (MR) cu ionul metalic în funcţie de pH

6. Echilibre redox

6.1. Constanta de echilibru redox

Reacţiile redox sunt reacţii cu transfer de electroni de la o substanţă la alta. Ele sunt formate din două cupluri redox, unul care cedează electroni şi altul care acceptă electroni. Ele sunt definite de echilibrul redox:

$$m\ red_1 + p\ ox_2 \Leftrightarrow m\ ox_1 + p\ red_2 \qquad (117)$$

unde: red_1 reprezintă reducătorul cuplului redox 1, definit ca substanţa care cedează electroni şi se transformă în oxidantul conjugat ox_1, conform semireacţiei:

$$m\ red_1 \Leftrightarrow p\ ox_1 + mp\ e^- \qquad (118)$$

iar ox_2 reprezintă oxidantul cuplului redox 2, definit ca substanţa care acceptă electroni şi se transformă în reducătorul conjugat red_2:

$$p\ ox_2 + mp\ e^- \Leftrightarrow p\ red_2 \qquad (119)$$

coeficienţii p şi m reprezintă numărul de electroni cedaţi de reducătorul 1, respectiv numărul de electroni acceptaţi de oxidantul 2.

Echilibrul redox (117) este caracterizat de constanta de echilibru redox:

$$K = \frac{[red_2]^p \cdot [ox_1]^m}{[ox_2]^p \cdot [red_1]^m} \qquad (120)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

iar echilibrele (118) şi (119) de constantele de echilibru redox (de oxidare) K_1 şi K_2:

$$K_1 = \frac{[ox_1]^m \cdot [e^-]^{mp}}{[red_1]^m} \tag{121}$$

$$K_2 = \frac{[ox_2]^p \cdot [e^-]^{mp}}{[red_2]^p} \tag{122}$$

Prin combinarea relaţiilor (120-122) se obţine în final:

$$K = \frac{K_1}{K_2} \tag{123}$$

Deci echilibrul (117) este dependent de raportul constantelor cuplurilor redox (118) şi (119). Dacă echilibrul (119) este considerat cuplu de referinţă:

$$2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2$$

unde $K_2=1$, atunci $K=K_1$ şi constanta K are o valoare relativă.

Pentru o transformare în proporţie de 99,9% (cantitativă) a red_1 în ox_1 conform echilibrului (117), la o adăugare stoechiometrică de ox_2, care se transformă şi el în red_2 99,9% constanta de echilibru trebuie să fie:

$$K = \frac{K_1}{K_2} \geq 10^6 \tag{123a}$$

6.2. Potenţialul redox

Reactivitatea unui cuplu redox poate fi caracterizată nu numai prin constantele de echilibru redox, dar şi prin potenţialul redox al cuplului respectiv. Acesta reprezintă potenţialul unui electrod inert introdus într-o soluţie care conţine o substanţă atât în forma redusă, cât şi în cea oxidată (de exemplu, potenţialul unui electrod de Pt introdus într-o soluţie ce conţine ioni de Fe^{2+} şi Fe^{3+}).

Teoretic, potenţialul electrodului inert pentru cuplul redox (118) se calculează cu ***relaţia lui Nernst:***

$$E_1 = E_{0_1} + \frac{0,059}{p} \lg \frac{[ox_1]}{[red_1]} \tag{124}$$

unde: E_{01} este potenţialul standard al cuplului redox (este egal cu E când $[ox_1]=[red_1]$).
La fel se scrie relaţia lui Nernst pentru cuplul 2 din echilibrul (119):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$E_2 = E_{0_2} + \frac{0,059}{m} \lg \frac{[ox_2]}{[red_2]} \qquad (124a)$$

Practic, potențialul unui singur cuplu redox nu se poate determina. Rezolvarea practică se poate face numai dacă se folosesc două cupluri redox, în care unul este de referință:

$$H_2 \Leftrightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad (125)$$

Dacă în soluția de HCl 1M ($a_{H^+} = 1$), se introduce un electrod de Pt platinată și se barbotează H_2 la presiunea de 1 atm, electrodul obținut poartă denumirea de electrod normal de hidrogen, și are, prin convenție, potențialul egal cu zero. Potențialul electrodului de hidrogen se calculează cu ajutorul relației (126):

$$E_{2H^+/H_2} = E_{0_{2H^+/H_2}} + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[H^+]^p}{p_{H_2}} \qquad (126)$$

Diferența de potențial dintre potențialul cuplului studiat, de exemplu, (124) și potențialul electrodului de hidrogen (126) este chiar potențialul redox al cuplului studiat:

$$\Delta E = E_1 - E_{2H^+/H_2} = E_1 \qquad (127)$$

deoarece $E_{0_{2H^+/H_2}} = 0$. Dacă $[ox_1]=[red_1]$ $E_1 = E_{0_1}$.

Față de potențialul electrodului de hidrogen sistemele oxido-reducătoare sunt ordonate în cupluri redox în funcție de potențialele redox. Cuplurile redox cu potențiale mai mari (mai pozitive) funcționează ca sisteme oxidante față de toate sistemele cu potențiale mai mici (ce funcționează ca sisteme reducătoare). De exemplu, în reacția:

$$2Fe^{2+} + I_2 \Leftrightarrow 2Fe^{3+} + 2I^- \qquad (128)$$

unde: $E_{0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}} = 0,76V$ și $E_{0_{I_2/2I}} = 0,54V$, sistemul Fe^{3+}/Fe^{2+} funcționează ca oxidant, iar sistemul $I_2/2I^-$ ca reducător și echilibrul se deplasează de la dreapta la stânga.

6.3. Relația dintre constanta de echilibru redox și potențialele redox

Se consideră echilibrul redox (117) cu constanta de echilibru redox (120) și potențialele redox ale celor două cupluri:

$$E_1 = E_{0_1} + \frac{0,059}{mp} \lg \frac{[ox_1]^p}{[red_1]^p} \qquad (129)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$E_2 = E_{0_2} + \frac{0,059}{mp} \lg \frac{[ox_2]^m}{[red_2]^m} \qquad (130)$$

ce definesc echilibrele (118) şi (119) .

La echilibru ele devin egale, $E_1=E_2$. După efectuarea calculelor şi ţinând seama de relaţia (120) se obţine:

$$E_{0_2} - E_{0_1} = \frac{0,059}{mp} \lg K \qquad (131)$$

iar

$$K = 10^{\frac{mp(E_{0_2} - E_{0_1})}{0,059}} \qquad (132)$$

Cunoscând E_{0_2} şi E_{0_1} se poate calcula valoarea constantei de echilibru redox. Conform relaţiei (123a) pentru o reacţie cantitativă, $K \geq 10^6$, şi deci:

$$E_{0_2} - E_{0_1} \geq \frac{0,36}{mp} \text{ (V)} \qquad (133)$$

Pentru ca două cupluri să reacţioneze cantitativ trebuie ca diferenţa dintre potenţialele lor redox să fie mai mare decât $\frac{0,36}{mp}$ (V).

6.4. Variaţia potenţialului redox

Din reacţia redox (118) caracterizată de relaţia lui Nernst (124) rezultă că potenţialul E depinde de natura substanţei (de a ceda sau de a accepta mai uşor electroni), de numărul de electroni participanţi la reacţie şi de raportul [ox]/[red].

6.4.1. Influenţa raportului [ox]/[red]

Potenţialul sistemului redox (118) definit de relaţia Nernst (124), teoretic, variază de la $-\infty$, când $[ox_1] = 0$ (soluţie de reducător "pur") la $+\infty$ când $[red_1] = 0$ (soluţie de oxidant "pur"). Practic asemenea sisteme puternic reducătoare sau puternic oxidante sunt instabile şi reacţionează cu solventul (apa) .

6.4.2. Apa-amfolit redox

a) *Apa-oxidant.* Faţă de sistemele puternic reducătoare ($[ox_1] = 0$) apa funcţionează ca oxidant:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$2H_2O + 2e \Leftrightarrow H_2 + 2HO^-$$

sau

$$2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2 \qquad (134)$$

cu potențialul

$$E = E_0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[H^+]^2}{p_{H_2}}$$

$$E = E_0 - 0,059pH = -0,059pH \qquad (135)$$

deoarece $E_{0_{2H^+/H_2}} = 0$.

Echilibrele redox în care apa funcționează ca oxidant sunt de tipul:

$$red_1 + 2H_2O \Leftrightarrow \underset{(ox_2)}{ox_1} + H_2 + 2HO^- \qquad (136)$$

Exemple:

$$2Cs + 2H_2O \Leftrightarrow 2Cs^+ + H_2 + 2HO^- \qquad (136a)$$

sau soluție "pură" de Fe^{2+}

$$2Fe^{2+} + 2H_2O \Leftrightarrow 2Fe^{3+} + H_2 + 2HO^- \qquad (136b)$$

Pentru calcularea concentrației de ox_1 în cazul reducătorului "pur" se egalează potențialele celor două sisteme redox aflate în echilibru (136):

$$E_{0_{ox_1/red_1}} + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[ox_1]}{[red_1]} = -0,059pH \qquad (137)$$

Cunoscând concentrația de red_1, $E_{0_{ox_1/red_1}}$ și pH-ul se poate calcula concentrația de ox_1.

b) ***Apa-reducător***. Față de sistemele puternic oxidante ($[red_2] = 0$), apa funcționează ca reducător:

$$2H_2O \Leftrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

sau (138)

$$2O^{2-} \Leftrightarrow O_2 + 4e$$

$$E = E_{0_{O_2/H_2O}} + \frac{0,059}{4} \lg \frac{p_{O_2} \cdot [H^+]^4}{[H_2O]^2}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deoarece $E^0_{O_2/2O^{2-}} = 1{,}23V$, $p_{O_2} = 1atm$ şi $[H_2O] = 1$, relaţia potenţialului devine:

$$E = 1{,}23 - 0{,}059pH \tag{139}$$

Echilibrul redox în care apa funcţionează ca reducător se poate scrie:

$$\underset{(red_1)}{ox_2} + 4H_2O \Leftrightarrow red_2 + O_2 + 4H^+ \tag{140}$$

Exemple:

$$2F_2 + 2H_2O \Leftrightarrow 4F^- + O_2 + 4H^+ \tag{140a}$$

sau soluţie pură de Fe^{3+}

$$4Fe^{3+} + 2H_2O \Leftrightarrow 4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+$$

Calcularea concentraţiei de red_2 se face prin egalarea celor două potenţiale ale sistemelor redox aflate în echilibru (140):

$$E^0_{ox_2/red_2} + \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{[ox_2]}{[red_2]} = 1{,}23 - 0{,}059pH \tag{141}$$

Cunoscând $E^0_{ox_2/red_2}$, concentraţia de ox_2 şi pH-ul soluţiei se calculează concentraţia de red_2 pentru cazul oxidantului "pur".

6.4.3. Influenţa pH-ului

a) *Substanţele cu oxigen în moleculă* (MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, AsO_4^{3-}, BrO_3^-, etc.) - funcţionează în sistemele redox conform echilibrului general:

$$ox + ze^- + mH^+ \Leftrightarrow red + \frac{m}{2}H_2O \tag{142}$$

caracterizat de potenţialul:

$$E = E^0 + \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{[ox] \cdot [H^+]^m}{[red]} \tag{143}$$

de unde rezultă că:

$$E = E^0 - \frac{0{,}059 \cdot m}{z} pH + \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{[ox]}{[red]} \tag{143a}$$

$$E = E^{'}_0 + \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{[ox]}{[red]}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unde:

$$E_0' = E_0 - \frac{0{,}059 \cdot m}{z} pH$$

E_0' - reprezintă potenţialul condiţional

b) Sisteme redox care nu conţin oxigen în moleculă.

Ionul S^{2-} participă la două reacţii competitive: una de protonare şi una redox.

Se consideră echilibrul redox:

$$S^{2-} \Leftrightarrow S + 2e^- \tag{144}$$

ce are potenţialul redox:

$$E = E_{0_{s/s^{2-}}} + \frac{0{,}059}{2} \lg \frac{[S]}{[S^{2-}]} \tag{145}$$

$$E = E_{0_{s/s^{2-}}} - \frac{0{,}059}{2} \lg [S^{2-}] \tag{145a}$$

deoarece [S] =1.

Dar ionul S^{2-} participă simultan şi la echilibre acido-bazice, iar concentraţia ionului sulfură la echilibru se calculează cu relaţia (23c) :

$$[S^{2-}] = \alpha_0 \cdot c$$

unde:

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + 10^{pK_{a_1} pK_{a_2} - 2pH} + 10^{pK_{a_2} - pH}}$$

c-reprezintă concentraţia H_2S sau a sulfurii

Potenţialul redox, în funcţie de pH, al echilibrului (144) devine:

$$E = E_{0_{s/s^{2-}}} - \frac{0{,}059}{2} \lg \alpha_0 \cdot c \tag{145b}$$

6.4.4. Influenţa complexării

Prezenţa unor liganzi, în mediul de reacţie, ce formează combinaţii complexe cu componenţii sistemului redox, modifică potenţialul redox al cuplului respectiv.
De exemplu, ionii de Fe^{3+} şi Fe^{2+} ai sistemului redox:

$$Fe^{2+} \Leftrightarrow Fe^{3+} + e^-$$

cu potenţialul redox:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$E = E_{0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}} + 0{,}059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

reacţionează cu ligandul L şi formează complecşii:

$$Fe^{3+} + iL \Leftrightarrow FeL_i \qquad \beta_{i_{[Fe^{3+}]}} = \frac{[FeL_i]}{[Fe^{3+}] \cdot [L]^i}$$

$$Fe^{2+} + iL \Leftrightarrow FeL_i \qquad \beta_{i_{[Fe^{2+}]}} = \frac{[FeL_i]}{[Fe^{2+}] \cdot [L]^i}$$

Concentraţiile ionilor $[Fe^{3+}]$ şi $[Fe^{2+}]$ se pot calcula:

a) Din relaţia (82), unde i=0:

$$[M^{n+}] = \alpha_0 \cdot c_{M^{n+}}$$

Şi apoi substituite în relaţia potenţialului redox se obţine:

$$E = E_0 + 0{,}059 \lg \frac{\alpha_{0_{Fe^{3+}}}}{\alpha_{0_{Fe^{2+}}}} + 0{,}059 \lg \frac{c_{Fe^{3+}}}{c_{Fe^{2+}}} \qquad (146)$$

Potenţialul condiţional al sistemului Fe^{3+}/Fe^{2+} este $E_0^{'}$:

$$E_0^{'} = E_0 + 0{,}059 \lg \frac{\alpha_{0_{Fe^{3+}}}}{\alpha_{0_{Fe^{2+}}}}$$

b) Dacă $c_L >> c_{Fe^{2+}} + c_{Fe^{3+}}$, concentraţia de echilibru a ionilor de Fe^{2+} şi Fe^{3+} se calculează din relaţia (83). Se substituie în relaţia potenţialului şi se obţine:

$$E = E_0 + 0{,}059 \lg \frac{\beta_{N_{[Fe^{2+}]}}}{\beta_{N_{[Fe^{3+}]}}} + 0{,}059 \lg \frac{c_{Fe^{3+}}}{c_{Fe^{2+}}} \qquad (147)$$

unde:

$$E_0^{'} = E_0 + 0{,}059 \lg \frac{\beta_{N_{[Fe^{2+}]}}}{\beta_{N_{[Fe^{3+}]}}}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6.4.5. Influența precipitării

Dacă una din formele cuplului redox sau ambele formează un precipitat greu solubil cu un reactiv, atunci potențialul redox al sistemului se modifică.

Echilibrul redox:

$$M^{n+} \Leftrightarrow M^{(n+z)+} + ze^- \tag{148}$$

caracterizat de relația Nernst:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{z} \lg \frac{[M^{(n+z)+}]}{[M^{n+}]} \tag{149}$$

ionii M^{n+} și $M^{(n+z)+}$ reacționează cu reactivul A^{m-}:

$$\begin{aligned} mM^{n+} + nA^{m-} &\Leftrightarrow M_mA_n \\ mM^{(n+z)+} + (n+z)A^{m-} &\Leftrightarrow M_mA_{(n+z)} \end{aligned} \tag{150}$$

formând compuși greu solubili cu produsele de solubilitate:

$$P_{s_1} = [M^{n+}]^m \cdot [A^{m-}]^n$$

$$P_{s_2} = [M^{(n+z)+}]^m \cdot [A^{m-}]^{(n+z)}$$

După substituire în relația (149) potențialul redox devine:

$$E = E_0 + 0,059 \lg \frac{P_{s_2}}{P_{s_1}} - 0,059 \lg [A^{m-}]^z \tag{151}$$

Din relația (151) rezultă că potențialul sistemului redox este dependent de raportul produselor de solubilitate și de concentrația de reactiv.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Substanţele anorganice şi organice cunoscute care formează cu componenţii necunoscuţi, din proba de analizat, compuşi stabili, cu proprietăţi fizico-chimice caracteristice şi uşor de sesizat (măsurat), poartă numele de *reactivi analitici.*

$$X + R = XR$$
$$X + R = X' + R'$$

unde: X este componentul necunoscut,
R este reactivul
XR, X' şi R' sunt compuşii rezultaţi.

De exemplu:

$$2Ag^+ + CrO_4^{2-} = \underset{\text{precipitat roşu-cărămiziu}}{Ag_2CrO_4}$$

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + \underset{\text{precipitat alb}}{Hg_2Cl_2}$$

Reactivii analitici trebuie să îndeplinească o serie de condiţii:

- să fie solubili în apă şi în mediul de reacţie
- să fie stabili în soluţie şi faţă de agenţii atmosferici
- să fie de puritate înaintată
- să ducă la formarea de compuşi uşor perceptibili (precipitate, compuşi coloraţi, degajare de gaze, etc.)
- să fie selectivi şi sensibili.

Reacţiile analitice sunt reacţiile chimice utilizate în scop analitic. Pentru ca o reacţie chimică să fie considerată reacţie analitică trebuie să îndeplinească următoarele condiţii:

- să ducă la formarea unor compuşi uşor perceptibili
- să decurgă cu viteză mare
- să se poată efectua uşor
- să fie selective şi sensibile.

Selectivitatea reprezintă proprietatea unui reactiv sau a unei reacţii analitice de a reacţiona cu un număr redus de ioni. În cazul în care reactivul reacţionează cu un singur ion se numeşte ***reactiv specific***.

În funcţie de selectivitate reactivii se clasifică în:

Reactivi de grupă - sunt reactivii care reacţionează cu un număr mare de ioni (o grupă analitică) în anumite condiţii. Astfel, $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2S$, H_2S, şi HCl sunt reactivi de grupă (vezi tabelul 2) .

Reactivi selectivi - sunt reactivii care reacţionează cu un număr mic de ioni. De exemplu, H_2SO_4 este un reactiv selectiv pentru ionii de Ba^{2+}, Sr^{2+} şi Pb^{2+}, $AgNO_3$, în mediu de HNO_3 diluat, este un reactiv selectiv pentru ionii Cl^-, Br^- şi I^-.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reactivi specifici - sunt reactivii care reacţionează, în anumite condiţii, cu un singur ion. De exemplu, reactivul Nessler este specific pentru ionul de NH_4^+, KSCN pentru ionul de Fe^{3+}, dimetilglioxima în mediu amoniacal pentru ionul de Ni^{2+}, (vezi 3.4.7.).
Numărul reactivilor specifici este redus şi din această cauză este necesară mărirea selectivităţii reactivilor prin alegerea condiţiilor optime de lucru (pH, stare de oxidare, mascare, etc.) sau prin separarea ionilor pe grupe analitice şi în cadrul grupelor analitice, prin precipitări şi dizolvări selective (vezi schemele de separare ale cationilor 3.7.1., 3.3.4., 3.4.5., 3.5.5. şi 3.6.3.), prin extracţie cu solvenţi, prin schimb ionic, etc.

Sensibilitatea reprezintă proprietatea reactivilor de a reacţiona cu cantităţi mici din substanţa de analizat. Ea este dată de cantitatea minimă de substanţă care se poate identifica sigur cu reactivul respectiv, în anumite condiţii, şi se exprimă în μg/mL soluţie ($1\mu g = 10^{-6}$ g).
Sensibilitatea unui reactiv se poate defini şi prin ***limita de recunoaştere*** (***identificare, decelare***) , exprimată prin cantitatea minimă de substanţă, m, în μg, care se identifică sigur şi prin ***limita de diluţie*** care reprezintă concentraţia minimă sau diluţia maximă (volumul maxim, v, în mL, în care se găseşte cantitatea m de substanţă identificată) a soluţiei de analizat în care substanţa se identifică sigur cu reactivul considerat.

Dacă se cunosc m şi v se poate calcula volumul maxim V al soluţiei care conţine 1g substanţă de analizat, ce se identifică sigur:

$$V = \frac{10^6 \cdot v}{m} mL \qquad (152)$$

Pentru uşurarea comparării sensibilităţii reactivilor, limita de diluţie se notează cu D şi se defineşte prin relaţia (153):

$$D = \frac{1g}{V} = 1 : V \qquad (153)$$

sau

$$pD = -\lg D = \lg V \qquad (153a)$$

De exemplu, sensibilitatea reacţiei de identificare a ionului de amoniu cu reactivul Nessler este:

$$D = 1:10^6 \text{ sau } pD=6$$

Aceasta înseamnă că NH_4^+ se poate identifica sigur într-o soluţie care conţine 1g NH_4^+ la 10^6 mL soluţie (1000L), respectiv 1μg NH_4^+ / mL soluţie.

Sensibilitatea depinde de natura reactivilor şi a substanţelor cu care reacţionează, de condiţiile de lucru (pH, prezenţa altor substanţe, solvent, etc.) şi de tehnica de efectuare a reacţiei (eprubetă, lamelă de microscop, hârtie de filtru, etc.).

7.1. Clasificarea reactivilor analitici

Reactivii analitici se clasifică în:

- reactivi anorganici

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- reactivi organici

O altă clasificare ar fi în:

- reactivi de precipitare
- reactivi de dizolvare
- reactivi de complexare
- reactivi redox, etc.

Reactivii organici, în funcţie de grupările reactive pe care le posedă, se mai pot clasifica în:

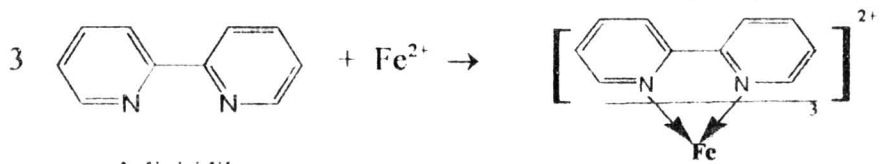
• *Reactivi organici ce conţin numai grupări acide* ($-SO_3H$, $-COOH$, $-OH$, $-SH$, etc.). Aceştia formează cu ionul metalic săruri greu solubile prin înlocuirea hidrogenului din gruparea acidă. De exemplu: acidul oxalic, acidul benzoic, acidul fenilarsenic, etc.

$$CaCl_2 + H_2C_2O_4 = CaC_2O_4 + 2HCl$$

$$C_6H_5{-}AsO_3H_2 + ZrO^{2+} = C_6H_5{-}As{=}O{<}^{O}_{O}{>}ZrO + 2H^+$$

precipitat galben

• *Reactivi organici ce conţin numai grupări bazice.* Se formează combinaţii complexe chelate (numai prin legături covalent-coordinative), cationice, solubile şi colorate. Dintre aceşti reactivi amintim: piridina, etilendiamina, α,α'-dipiridil, o-fenantrolina, etc.



α,α'-dipiridil

complex chelat, roşu

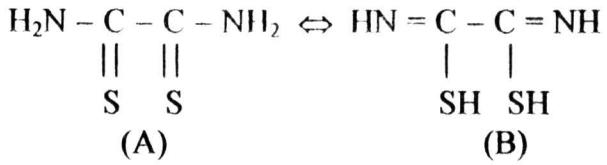
• *Reactivi organici ce conţin grupări mixte (bazice şi acide).* Aceştia formează cu majoritatea ionilor metalici combinaţii complexe interne (prin legături covalente simple şi covalent-coordinative). Exemple de astfel de reactivi: oxina, dimetilglioxima, acidul rubeanic, ditizona, magnezonul, EDTA, etc.

complex intern
greu solubil

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

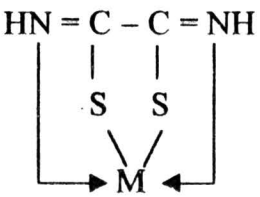
Complecşii interni formaţi sunt neutri din punct de vedere electric, intens coloraţi, insolubili în apă, dar solubili în solvenţi organici.

Reactivii din această categorie pot exista în soluţie în două forme tautomere, dintre care una este mai reactivă. De exemplu, în cazul acidului rubeanic:



(A) (B)

mai reactivă este forma (B). De aceea în reacţia cu un ion metalic acidul rubeanic va forma complecşi de tipul:



unde: $M = Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}$

• *Alţi reactivi organici.* În afară de reactivii organici care formează cu ionii metalici săruri sau combinaţii complexe sunt folosite ca reactivi şi alte tipuri de substanţe organice: cu *caracter redox* (benzidina, difenilamina, hidrochinona, etc.), *coloranţii organici bazici* (formează compuşi de asociere ionică de tipul $[MX_n]^-B^+$, (unde B^+ este o substanţă organică bazică, colorată) şi *substanţele organice care participă la sinteza unor compuşi organici noi cu substanţa de analizat* (vezi identificarea anionilor NO_2^- şi S^{2-}).

7.2. Clasificarea reacţiilor analitice

a) Reacţii pe cale uscată. În acest caz atât reactivii, cât şi proba de analizat se află în stare solidă. Ele se pot realiza în flacără (pentru ionii metalelor alcaline şi alcalino-pământoase) sau în topitură cu $Na_2CO_3 + KNO_3$ (pentru identificarea Cr^{3+}, Mn^{2+}, etc.), cu borax sau fosfat pentru obţinerea perlelor de borax sau fosfat (pentru identificarea unor cationi) cu Na_2CO_3 sau $K_2S_2O_7$ (pentru aducerea în soluţie a unor substanţe greu solubile: $BaSO_4$, Al_2O_3, TiO_2, ZrO_2, etc.).

b) Reacţii în soluţie. Reactivii şi proba de analizat se află în soluţie. În funcţie de compusul rezultat, reacţiile în soluţie se clasifică:

• *Reacţii de precipitare.* Sunt reacţiile în urma cărora se formează un compus greu solubil:

$$AgNO_3 + KCl = \underset{\text{precipitat alb}}{AgCl} + KNO_3$$

$$CoCl_2 + K_2[Hg(SCN)_4] = \underset{\text{precipitat albastru}}{Co[Hg(SCN)_4]} + 2KCl$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Precipitatele rezultate sunt caracterizate prin solubilitate sau prin produs de solubilitate (vezi 5.2.). Se folosesc, de obicei, reactivi analitici care duc la obținerea unor compuși cu solubilitate mai mică de 10^{-4} moli/L.

Reacțiile de precipitare se pot efectua, în funcție de structura precipitatului obținut, în microeprubete, pe lamela de microscop sau pe hârtie de filtru (în cazul precipitatelor colorate).

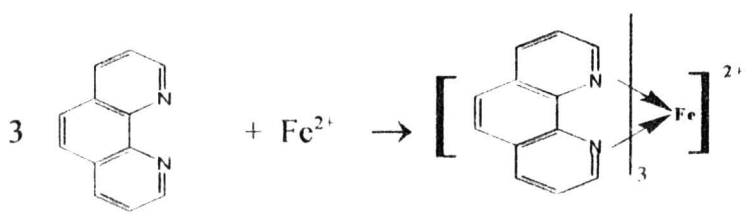
• *Reacții de complexare.* Sunt reacțiile ce au loc cu obținerea unor complecși solubili, colorați sau greu solubili:

$$FeCl_3 + 6KSCN = K_3[Fe(SCN)_6] + 3KCl$$

complex solubil
roșu

$$CuCl_2 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]Cl_2$$

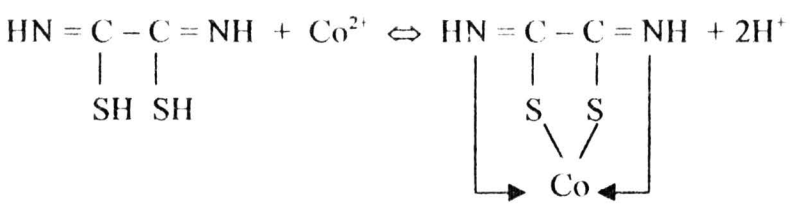
complex solubil
albastru



complex solubil
roșu

$$CoCl_2 + K_2[Hg(SCN)_4] = Co[Hg(SCN)_4] + 2KCl$$

precipitat albastru



precipitat galben-brun

Reacțiile de complexare sunt caracterizate prin constante de stabilitate sau instabilitate (vezi 4.1.). Ele se pot efectua în microeprubete, pe hârtia de filtru, pe lamela de microscop sau pe plăcuța cu escavații.

Reacțiile de complexare care duc la formarea unor complecși foarte stabili și incolori sunt utilizate la mascarea ionilor respectivi (de exemplu, Fe^{3+} cu F^-, $C_2O_4^{2-}$, EDTA, etc.).

• *Reacții redox.* Substanțele care prezintă mai multe stări de oxidare și care se oxidează sau se reduc ușor se pot identifica cu ajutorul reacțiilor redox. De exemplu:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$2CrCl_3 + 3H_2O_2 + 10KOH = \underset{\text{compus solubil galben}}{2K_2CrO_4} + 6KCl + 8H_2O$$

Reacţiile redox sunt caracterizate de constantele de echilibru redox şi de potenţialele redox ale celor două cupluri oxido-reducătoare (vezi 6.1. şi 6.2.). Aceste reacţii au loc în soluţie sau pe cale uscată.

• *Reacţii cu degajare de gaze.* În general, sunt reacţiile dintre acizi minerali tari diluaţi şi unele săruri ale acizilor slabi:

$$Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$$
$$Na_2SO_3 + 2HCl = 2NaCl + SO_2\uparrow + H_2O$$
$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S\uparrow$$

Ele se efectuează în eprubetă.

• *Reacţii de dizolvare.* De cele mai multe ori, produşii greu solubili rezultaţi din reacţie sunt supuşi unor încercări de dizolvare, pentru a confirma existenţa sau inexistenţa substanţei de identificat.

De exemplu, ionul de Ag^+ formează cu anionii Cl^-, I^-, PO_4^{3-}, CO_3^{2-} precipitate greu solubile în apă. Dacă se adaugă HNO_3 diluat, fosfatul şi carbonatul de argint se dizolvă. În amoniac se dizolvă toate sărurile de argint cu excepţia AgI, putându-se astfel identifica ionul de I^- în prezenţa celorlalţi anioni.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

II. LUCRĂRI PRACTICE DE ANALIZĂ CALITATIVĂ

1. Tehnica efectuării reacţiilor analitice de identificare

Reacţii în flacără. Se realizează numai pentru substanţele sau ionii uşor excitabili în flacără, în special pentru metalele alcaline şi alcalino-pământoase. Reacţia se efectuează pe un fir de platină sau pe o mină de grafit, astfel: se spală firul de platină în acid clorhidric diluat (pur), prin introducerea lui consecutivă în HCl (aflat într-o eprubetă curată) şi în partea inferioară a unei flăcări incolore a becului de gaz, până când flacăra nu se mai colorează. Apoi firul de platină se umezeşte cu HCl şi se introduce în substanţa de analizat (bine mojarată) şi apoi în flacără, care se va colora sau nu în funcţie de prezenţa sau absenţa, în proba de analizat, a ionilor analizaţi.

Reacţii în topitură. Se efectuează în creuzete confecţionate dintr-un anumit material în funcţie de natura probei de analizat şi a fondanţilor utilizaţi (în laborator se vor utiliza creuzete de porţelan). Amestecul probă–fondant, în raport 1:5, se introduce în creuzetul curat şi uscat. Se încălzeşte uşor la început şi apoi din ce în ce mai puternic până la obţinerea unei topituri clare.

De exemplu, identificarea ionului Cr^{3+} prin topire cu Na_2CO_3 în prezenţă de KNO_3:

$$\underset{\text{proba}}{2CrCl_3} + \underset{\text{oxidant}}{3KNO_3} + \underset{\text{fondant}}{5Na_2CO_3} \xrightarrow{t^\circ C} 2Na_2CrO_4 + 3KNO_2 + 6NaCl + 5CO_2$$

După răcire, topitura se reia cu apă distilată sau cu amestec apă distilată-acid.

Reacţii efectuate în eprubetă. Într-o microeprubetă se iau 1–2mL soluţie de analizat peste care se adaugă reactivii pentru crearea condiţiilor optime de reacţie şi apoi soluţia de reactiv. Se încălzeşte dacă este necesar.

Reacţii efectuate pe lamela de microscop. Pe lamela de microscop (curată şi uscată) se pun 1–2 picături din soluţia de analizat şi 1–2 picături din soluţia de reactiv. Se lasă câteva minute, şi dacă s-a format precipitat, se studiază forma cristalelor, la microscop. Dacă nu se formează precipitat se recomandă să se încălzească uşor lamela, la flacăra mică a unui bec de gaz, până când în jurul picăturii începe să se formeze precipitat. După răcire se studiază la microscop forma cristalelor. Trebuie evitată evaporarea completă a soluţiei, deoarece toţi compuşii din soluţie vor cristaliza şi nu se mai poate observa forma cristalelor compusului studiat.

Reacţii efectuate pe hârtia de filtru. Se aplică numai la reacţiile cu formare de compuşi colorati. Reacţia se efectuează astfel: pe hârtia de filtru, se pune o picătură din soluţia de analizat, se adaugă o picătură de reactiv şi dacă este cazul şi alţi reactivi. Dacă substanţa de determinat este un gaz (NH_3, H_2S, SO_2, etc.) se pun reactivii pe hârtia de filtru, iar aceasta se ţine deasupra eprubetei din care se degajă gazul studiat (de exemplu, pentru identificarea anionul S^{2-} se introduce într-o eprubetă proba de analizat şi HCl, iar deasupra ei se ţine o hârtie de filtru pe care s-a adăugat o soluţie de $Pb(CH_3COO)_2$. Hidrogenul sulfurat degajat reacţionează cu ionul de Pb^{2+} şi formează PbS, precipitat

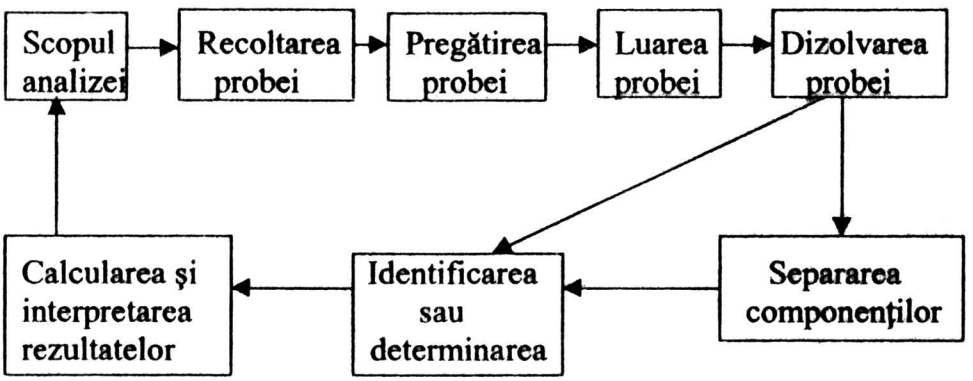
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

negru, pe hârtia de filtru).

Determinarea compoziţiei calitative a unei probe se poate realiza, nu numai cu ajutorul reacţiilor analitice, ci şi prin metode instrumentale de analiză (spectrometrice, electrometrice, cromatografice, etc.).

2. Etapele analizei chimice

Orice analiză chimică presupune parcurgerea anumitor etape:



a) Scopul analizei - trebuie să fie clar, şi anume ce se urmăreşte în analiza respectivă, ce specii trebuie determinate, precizia şi eroarea maximă admisă, etc.

b) Recoltarea probei - se pune în special în cazul analizei unor probe de sol, aer, apă, probe biologice, probe de alimente, etc. Recoltarea se va face din zone diferite, ţinându-se seama de distribuţia substanţei de interes.

c) Pregătirea probei pentru analiză - se face în scopul omogenizării ei, prin măcinare, mojarare, etc.

d) Luarea probei pentru analiză. Proba luată în analiză trebuie să fie semnificativă atât din punct de vedere calitativ cât şi cantitativ. Ea poate fi cuprinsă, în funcţie de conţinutul componentului de determinat, între $10^{-3} - 5$ g.

e) Aducerea probelor în soluţie - se pune în special în cazul probelor solide şi este un proces ce depinde de natura probei şi a solventului. Aducerea unei probe în soluţie se poate face prin dezagregare pe cale uscată (topitură alcalină, topitură acidă, dezagregare sub presiune) şi prin dizolvare pe cale umedă (cu apă distilată, cu acizi tari, simpli sau în amestec, cu baze tari, prin transformare în combinaţii complexe solubile). Agentul de dizolvare se alege astfel încât să nu influenţeze determinarea ulterioară a componentului de analizat.

De exemplu, aducerea în soluţie a compuşilor insolubili în apă şi acizi Al_2O_3, Cr_2O_3, TiO_2 se face prin dezagregare acidă pe cale uscată cu $K_2S_2O_7$ sau cu $KHSO_4$:

$$K_2S_2O_7 \xrightarrow{t^0C} SO_3 + K_2SO_4$$
$$Al_2O_3 + 3SO_2 = Al_2(SO_4)_3$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Topitura se reia cu apă distilată.

Substanţele cu caracter oxidant sau reducător se pot aduce în soluţie prin reacţii redox în topitură:

$$Cr_2O_3 + 3KNO_3 + 2Na_2CO_3 = 2Na_2CrO_4 + 3KNO_2 + 2CO_2$$

Sulfurile CoS, NiS, HgS, As_2S_5 se dizolvă în acizi cu caracter oxidant (HNO_3, apă regală, etc.).

$$3CoS + 2HNO_3 + 6HCl = 3CoCl_2 + 3S + 2NO + 4H_2O$$

f) Separarea componenţilor de identificat. Este necesară atunci când aceştia nu se pot identifica în prezenţă. Se face prin precipitări şi dizolvări selective, extracţie cu solvenţi, schimb ionic, distilare, etc.

g) Identificarea sau determinarea ionilor. Se realizează cu ajutorul reacţiilor şi reactivilor cunoscuţi sau prin metode instrumentale de analiză.

h) Interpretarea rezultatelor. În cazul analizei calitative se face pentru a confirma dacă s-a atins sau nu scopul propus.

Compoziţia calitativă a unei probe anorganice presupune cunoaşterea naturii componenţilor acesteia (anioni şi cationi). Analiza calitativă poate începe fie cu analiza cationilor, fie cu analiza anionilor. Avându-se în vedere că unii anioni (PO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$, BO_3^{3-}, $C_4H_4O_6^{2-}$) îngreunează mersul sistematic al analizei cationilor, este mai bine ca analiza unei probe anorganice necunoscute să înceapă cu identificarea anionilor, pentru a preveni efectele lor negative asupra analizei cationilor.

3. Separarea şi identificarea cationilor

3.1. Clasificarea cationilor pe grupe analitice

Lipsa reactivilor specifici face imposibilă identificarea ionilor metalici fără o separare prealabilă prin precipitare şi dizolvare selectivă, extracţie cu solvenţi, schimb ionic, mascarea ionilor interferenţi, etc.

Comportarea selectivă a unor reactivi faţă de ionii metalici, în anumite condiţii, sau faţă de unii compuşi ai acestor ioni a făcut posibilă separarea ionilor pe *grupe analitice*. Clasificarea cationilor pe grupe analitice are la bază şi proprietăţile fizico–chimice ale cationilor metalici (rază, sarcină, structură electronică, acţiune polarizantă şi polarizabilitatea ionilor) şi ale reactivilor utilizaţi.

În tabelul 2 se prezintă clasificarea ionilor metalici, mai importanţi, pe grupe analitice. În unele cărţi de specialitate numerotarea grupelor este făcută invers, adică grupa a-V-a devine grupa I şi aşa mai departe. Acest fapt este argumentat prin ordinea de adăugare a reactivilor pentru separarea ionilor pe grupe analitice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel 2

Clasificarea cationilor pe grupe analitice

Grupa analitică	*Reactivul de grupă și mediul de lucru*	*Ionii metalici*	*Compusul obținut*
I	-	Na^+, K^+, NH_4^+, Li^+, Cs^+, Rb^+, Mg^{2+}	-
II	$(NH_4)_2CO_3$ pH=8–9 ($NH_3 - NH_4Cl$)	Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ra^{2+}	Carbonați
III	$(NH_4)_2S$ pH=8–9 ($NH_3 - NH_4Cl$)	Al^{3+}, Cr^{3+}, Be^{2+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, VO^{2+}, UO_2^{2+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, TaO_2^+, In^{3+}, Ga^{3+}, Hf^{4+}, NbO_2^+, La^{3+}, Ac^{3+}, etc.	Hidroxizi sau sulfuri
IV	H_2S pH=0,50–1,00 ($HCl \approx 0,3M$)	Hg^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Mo^{6+}, W^{6+}, Ru^{3+}, Pd^{2+}, etc.	Sulfuri
V	HCl diluat	Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}, Cu^+, Tl^+, Au^+	Cloruri

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Din grupa I analitică fac parte cationii: Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+ şi Mg^{2+}. În laboratorul de chimie analitică se vor identifica doar cationii: Na^+, K^+, NH_4^+ şi Mg^{2+}. Aceştia au pe ultimul nivel electronic 2 sau 8 electroni, o singură stare de oxidare +1 (pentru ionii Na^+, K^+, NH_4^+) şi respectiv +2 (pentru ionul de Mg^{2+}). Majoritatea compuşilor cationilor din grupa I analitică (azotaţi, acetaţi, hidroxizi, cloruri, sulfaţi, fosfaţi, etc.) sunt solubili în apă, cu excepţia: hidroxidului, fosfatului şi carbonatului de magneziu. Cu toate acestea reacţiile de identificare sunt reacţii de precipitare, în urma cărora se formează, cu reactivi cu volum mare, săruri duble sau triple, relativ greu solubile în apă şi în acid acetic, dar solubile în acizi minerali.

Într-o analiză generală, cationii din grupa I analitică (cu excepţia ionului de NH_4^+) se identifică numai în filtratul rezultat după separarea celorlalţi ioni metalici prezenţi în proba de analizat. În aceste condiţii identificarea ionilor de Na^+, K^+, Mg^{2+} este destul de dificilă (filtratul este concentrat în reactivii adăugaţi pentru separarea cationilor din grupele superioare, în special săruri de amoniu, şi diluat în ionii cationilor grupei I). În schimb, identificarea lor dintr-o probă care conţine numai cationi din această grupă analitică, este destul de uşoară cu toate că unii anioni prezenţi în proba de analizat împiedică desfăşurarea unor reacţii de identificare în condiţii bune (de exemplu, Cl^-, I^-, SO_4^{2-} formează cu ionul de Pb^{2+} din molecula reactivului $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ precipitate greu solubile, albe, iar ionul I^- este oxidat de anionul NO_2^-; anionul PO_4^{3-} influenţează reacţiile de identificare care au loc în mediu neutru sau bazic).

3.2.2. Identificarea cationilor din grupa I analitică

În tabelul 3 sunt prezentaţi reactivii analitici mai importanţi, condiţiile de lucru şi caracteristicile produşilor de reacţie rezultaţi cu ionii cationilor din grupa I analitică.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel 3

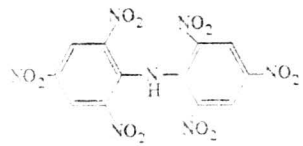
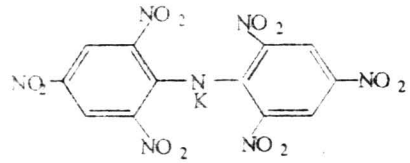
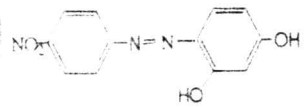
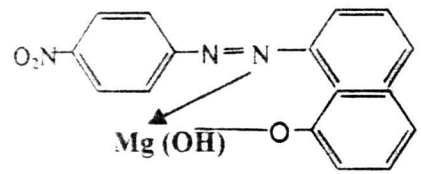
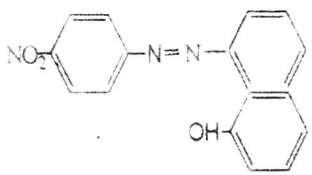
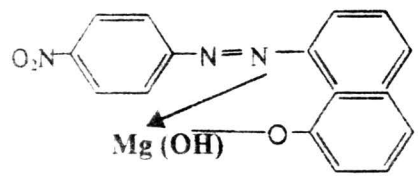
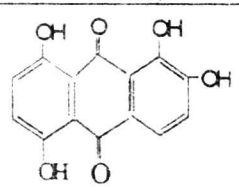
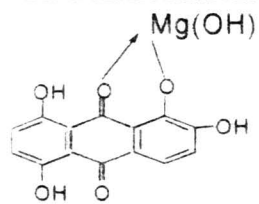
Reacţii analitice mai importante ale cationilor din grupa I analitică

Reactivul	*Ionii*	*Mediul de reacţie*	*Reacţia analitică*	*Observaţii*
$UO_2(CH_3COO)_2$ acetat de uranil $Zn(UO_2)_3(CH_3COO)_8$ acetat de uranil şi zinc	Na^+	• neutru, acetic (pH=3-7)	$Na^+ + UO_2(CH_3COO)_2 + CH_3COO^- = NaUO_2(CH_3COO)_3$ precipitat galben cristalin $Na^+ + (UO_2)_3Zn(CH_3COO)_8 + CH_3COO = NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9$	• în mediu bazic precipită $UO_2(OH)_2$ şi $Zn(OH)_2$ • reacţia se efectuează pe lamelă de microscop
$K[Sb(OH)_6]$ hexahidroxostibiat de potasiu (piroantimoniat de potasiu)	Na^+ Mg^{2+}	• neutru, slab bazic (pH>7)	$Na^+ + K[Sb(OH)_6] = Na[Sb(OH)_6] + K^+$ precipitat alb $Mg^{2+} + 2K[Sb(OH)_6] = Mg[Sb(OH)_6]_2 + 2K^+$ precipitat alb	• în mediu acid precipită $H[Sb(OH)_6]$
$Na_3[Co(NO_2)_6]$ hexanitrocobaltiatul de sodiu	K^+ NH_4^+	•neutru, acetic (pH=3-7)	$2K^+ + Na_3[Co(NO_2)_6] = K_2Na[Co(NO_2)_6] + 2Na^+$ precipitat galben-brun $2NH_4^+ + Na_3[Co(NO_2)_6] = (NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6] + 2Na^+$ precipitat galben-brun	• ionii HO^- şi I^- deranjează reacţia.
$Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ hexanitrocupriatul de plumb şi sodiu	K^+ NH_4^+	• neutru, slab acetic	$2K^+ + Na_2Pb[Cu(NO_2)_6] = K_2Pb[Cu(NO_2)_6] + 2Na^+$ precipitat negru (cristale pătrate) $2NH_4^+ + Na_2Pb[Cu(NO_2)_6] = (NH_4)_2Pb[Cu(NO_2)_6] + 2Na^+$ precipitat negru (cristale pătrate)	• anionii X^- deranjează reacţia • precipitatul obţinut este negru cristalin pe un fond verde (datorită culorii reactivului • reacţia se efectuează pe lamelă de microscop
$HClO_4$	K^+, NH_4^+	• acid	$K^+ + HClO_4 = KClO_4 + H^+$ precipitat alb	• precipitatul este insolubil în apă
NH_4OH	Mg^{2+}	• bazic	$Mg^{2+} + 2NH_4OH = Mg(OH)_2 + 2NH_4^+$ precipitat alb gelatinos	• precipitarea este incompletă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$K_2[HgI_4] + KOH$ (reactiv Nessler)	NH_4^+	• puternic bazic (exces de KOH)	$NH_3 + 2K_2[HgI_4] + 3KOH = [O(Hg)(Hg)NH_2]I + 7KI + H_2O$ precipitat brun-portocaliu	• ionul de Mg^{2+} formează, în mediu de KOH, un precipitat alb gelatinos $Mg(OH)_2$. • reacția este specifică ionului de NH_4^+
KOH	NH_4^+ Mg^{2+}	• puternic bazic	$NH_4^+ + KOH = NH_3\uparrow + K^+ + H_2O$ $Mg^{2+} + 2KOH = Mg(OH)_2 + 2K^+$ precipitat alb	• NH_3 se identifică cu reactiv Nessler
Na_2HPO_4	Mg^{2+}	• NH_3–NH_4Cl (pH=8–9)	$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_4OH \xrightarrow{NH_4Cl} MgNH_4PO_4 + H_2O$ precipitat alb cristalin	• reacția decurge în prezență de NH_4Cl pentru a se evita precipitarea hidroxidului de magneziu • se efectuează pe lamelă de microscop
I_2/I^-	Mg^{2+}	• KOH	$I_2 + 2HO^- = I^- + IO^- + H_2O$ $Mg^{2+} + 2HO^- = Mg(OH)_2$ -se obține un precipitat roșu-brun (se absoarbe I_2 pe $Mg(OH)_2$)	• se adaugă KOH până la decolorarea soluției de I_2, iar la adăugarea de Mg^{2+} se consumă HO^- și primul echilibru se deplasează spre stânga
$H_2C_4H_4O_6$ Acid tartric	K^+	• pH=4–5	$K^+ + HC_4H_4O_6^- = KHC_4H_4O_6$ precipitat alb cristalin	• în mediu bazic se formează tartrat solubil • în mediu puternic acid se reface acidul tartric • se lucrează în mediu tampon CH_3COOH–CH_3COONa • solubilitatea crește cu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

				temperatura, deci pentru mărirea sensibilității reacției trebuie să se răcească soluția.
 Dipicrilamină	K^+, NH_4^+	• neutru	 precipitat roșu-portocaliu	• reacția este sensibilă • interferă: NH_4^+, Cs^+, Rb^+
 Magnezon I (p-nitrobenzen azo-rezorcina)	Mg^{2+}	•KOH	 precipitat albastru	• reacția decurge în două etape: mai întâi se obține $Mg(OH)_2$ (alb gelatinos) și apoi acesta va reacționa cu reactivul organic formând un lac albastru
 Magnezon II (p-nitrobenzen azo-naftol)	Mg^{2+}	•KOH	 precipitat albastru	• reacția decurge în două etape: mai întâi se obține $Mg(OH)_2$ (alb gelatinos) și apoi acesta va reacționa cu reactivul organic formând un lac albastru
 Chinalizarină	Mg^{2+}	•KOH	 precipitat albastru	• se obține un precipitat (lac) albastru

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.2.3. Analiza unei probe ce conţine un amestec de cationi din grupa I analitică

Modul de lucru:

Etapa 1. Dizolvarea probei. Într-un pahar Berzelius de 50mL se adaugă aproximativ 0,1-0,2g probă de analizat şi 5-10 mL apă distilată (o microeprubetă). Se agită uşor, şi dacă nu se dizolvă la rece sau la cald, se adaugă câteva picături de CH_3COOH 2N.

Etapa 2. Identificarea cationilor din soluţia probei dizolvate.

a) Identificarea ionului de NH_4^+ cu reactiv Nessler în prezenţa Na^+, K^+ şi Mg^{2+}. Într-o microeprubetă se ia o porţiune din soluţia obţinută, căreia i se adaugă reactiv Nessler ($K_2[HgI_4]$ + KOH) în exces de hidroxid alcalin. În cazul în care proba conţine ioni de NH_4^+ se obţine un precipitat brun-portocaliu (sau pentru cantităţi mai mici de NH_4^+, o opalescenţă galben-brună).

Obţinerea tetraiodomercuriatului de potasiu ($K_2[HgI_4]$):

$$HgCl_2 + 2KI = \underset{\substack{\text{precipitat}\\ \text{roşu-portocaliu}}}{HgI_2} + 2KCl$$

$$HgI_2 + 2KI_{(\text{în exces})} = \underset{\substack{\text{combinaţie complexă,}\\ \text{solubilă, incoloră}}}{K_2[HgI_4]}$$

Reacţia de identificare a ionului NH_4^+ cu reactiv Nessler este:

$$NH_3 + 2K_2[HgI_4] + 3KOH = \underset{\text{precipitat brun-portocaliu}}{\left[O \begin{matrix} \diagup Hg \diagdown \\ \diagdown Hg \diagup \end{matrix} NH_2 \right] I} + 7KI + H_2O$$

Deoarece în soluţia reactivului Nessler se găsesc şi ioni de HO^- şi I^-, reacţia este deranjată de ionii metalelor grele care formează hidroxizi şi ioduri greu solubile.

b) Identificarea ionului de K^+. Dacă proba conţine ionul de amoniu, identificarea ionului de K^+ se realizează ***numai*** după eliminarea amoniului prin calcinare. Într-un creuzet de porţelan se introduce o cantitate mică din probă şi se calcinează. Se ia o porţiune din reziduu şi se verifică cu reactiv Nessler (în exces de hidroxid alcalin) dacă s-a eliminat tot ionul de NH_4^+ din probă. Dacă reacţia este negativă, reziduul se reia, într-un pahar curat, cu apă distilată sau cu amestec CH_3COOH–apă distilată. Din soluţia obţinută se identifică ionul de K^+ cu reactivii caracteristici (vezi tabelul 3).

c) Identificarea ionului de Na^+. Ionul de Na^+ se poate identifica în prezenţa celorlalţi cationi din grupa I analitică, din soluţia obţinută la dizolvarea probei (etapa I), cu acetat de uranil în mediu neutru sau slab acetic. Reacţia se efectuează pe lamelă de microscop.

Ionul de Mg^{2+} nu deranjează reacţia, dimpotrivă prezenţa acestuia duce la mărirea sensibilităţii, obţinându-se cristale octaedrice de culoare galben-verzui, de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sensibilității, obținându-se cristale octaedrice de culoare galben-verzui, de $NaMg(UO_2)_3(CH_3COOH)_9$. Identificarea ionului de Na^+ cu piroantimoniat de potasiu, $K[Sb(OH)_6]$, se poate face ***numai*** din probele care nu conțin ioni de Mg^{2+} sau dacă conțin, ***numai după separarea*** lui sub formă de $Mg(OH)_2$ cu KOH. Pentru a mări viteza reacției ionului de Na^+ cu $K[Sb(OH)_6]$ este necesară formarea unor germeni de cristalizare. În acest scop se freacă pereții interiori ai eprubetei cu o baghetă de sticlă.

d) Identificarea ionului de Mg^{2+}. Ionul de Mg^{2+} se poate identifica în prezența celorlalți cationi din grupa I analitică, din soluția inițială (etapa I) cu KOH sau NaOH, cu reactivii prezentați în tabelul 1, cu excepția $K[Sb(OH)_6]$, care reacționează și cu ionul de Na^+.

Observație:

Pentru identificarea unui cation se vor face mai multe reacții, cu reactivi diferiți, iar fiecare reacție se va face de două ori.

3.2.4. Întrebări și probleme

1) De ce reacția de identificare a ionului de Na^+ cu acetat de uranil sau cu acetat de uranil și magneziu se realizează în mediu neutru sau de acid acetic ?

2) De ce reacția de identificare a ionului de Na^+ cu $K[Sb(OH)_6]$ trebuie să se efectueze în mediu neutru sau slab alcalin ?

3) Ionul de NH_4^+ se poate identifica în prezența ionului de K^+ ? Dar ionul de K^+ în prezența ionului de NH_4^+ ?

4) De ce reacțiile de identificare ale ionului de K^+ cu $Na_3[Co(NO_2)_6]$ și cu $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$ se recomandă să se efectueze în mediu neutru sau de acid acetic ?

5) De ce ordinea de adăugare a reactivilor în cazul precipitării $MgNH_4PO_4$ este: NH_3, NH_4Cl și apoi Na_2HPO_4 ?

6) Reactivul Nessler este considerat reactiv specific pentru ionul de NH_4^+. Există totuși o serie de ioni care îngreunează reacția de identificare. Care sunt aceștia și cum se realizează identificarea ionului de NH_4^+ în prezența lor ?

7) Se poate identifica ionul de Mg^{2+} cu Magnezon I sau Magnezon II în mediu tampon NH_3–NH_4Cl ? Dar cu Na_2HPO_4 ? De ce ?

8) Anionii halogenură deranjează reacțiile de identificare ale ionior de K^+ și NH_4^+ cu $Na_3[Co(NO_2)_6]$ și $Na_2Pb[Cu(NO_2)_6]$?

9) Se consideră o soluție 10^{-2}M de $MgCl_2$. Care este domeniul de pH pentru precipitarea ionului de Mg^{2+} sub forma de hidroxid ?

Se dă: $P_{S_{Mg(OH)_2}} = 4 \cdot 10^{-12}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Calcularea pH-ului de precipitare a ionului de Mg^{2+} sub formă de $Mg(OH)_2$ se realizează cu relaţia (114):

$$pH = 14 + \frac{1}{2}\lg P_{s_{Mg(OH)_2}} - \frac{1}{2}\lg c_{Mg^{2+}}$$

a) ionul de Mg^{2+} începe să precipite la pH:

$$pH = 14 + \frac{1}{2}\lg 4\cdot 10^{-12} - \frac{1}{2}\lg 10^{-2} = 9{,}30$$

b) ionul de Mg^{2+} este considerat precipitat cantitativ când $[Mg^{2+}]_{(\text{în soluţie})} \le 10^{-6}$ionig/L

$$pH = 14 + \frac{1}{2}\lg 4\cdot 10^{-12} - \frac{1}{2}\lg 10^{-6} = 11{,}30$$

◆ Deci intervalul de pH este: $9{,}30 \le pH \le 11{,}30$

10) Cum se modifică pH-ul iniţial de precipitare al $Mg(OH)_2$ dintr-o soluţie de $MgCl_2$ 10^{-2}M, care conţine şi 10^{-1}M EDTA?
Se dă: $\beta_{MgY^{2-}} = 10^8$, $P_{s_{Mg(OH)_2}} = 4\cdot 10^{-12}$

a) în absenţa EDTA-ului ionul de Mg^{2+} precipită la pH=9,30 calculat cu relaţia (114).
b) în prezenţa EDTA-ului ionul de Mg^{2+} trece în complexonat conform reacţiei:

$$Mg^{2+} + Y^{4-} = MgY^{2-}$$

Concentraţia ionului de Mg^{2+} liberă în soluţie se calculează cu relaţia (83):

$$[Mg^{2+}] = \frac{[MgY^{2-}]}{\beta_{MgY^{2-}} \cdot [Y^{4-}]} = \frac{10^{-2}}{10^8 \cdot 10^{-1}} = 10^{-9}$$

iar pH-ul de precipitare după relaţia (114):

$$pH = 14 + \frac{1}{2}\lg 4\cdot 10^{-12} - \frac{1}{2}\lg 10^{-9} = 12{,}80$$

11) La 2mL soluţie de Mg^{2+} 10^{-2} M se adaugă 8mL soluţie de NH_3 0,1M. Se formează precipitat de $Mg(OH)_2$ sau nu ?
Ce cantitate de NH_4Cl trebuie să i se adauge soluţiei pentru a nu se forma precipitatul (sau să se dizolve precipitatul de $Mg(OH)_2$?
Se dă: $K_b = 10^{-5}$; $P_{s_{Mg(OH)_2}} = 4\cdot 10^{-12}$; $M_{NH_4Cl} = 53{,}5$

După amestecarea celor două soluţii, concentraţia ionului de Mg^{2+} şi de NH_3 se calculează cu relaţia (7):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$

$$c_{Mg^{2+}} = \frac{2 \cdot 10^{-2}}{10} = 2 \cdot 10^{-3} M$$

$$c_{NH_3} = \frac{8 \cdot 10^{-1}}{10} = 8 \cdot 10^{-2} M$$

pH-ul soluției de NH_3 se calculează cu relația (36a):

$$pH = 7 + 4{,}5 + \frac{1}{2} \lg 8 \cdot 10^{-2} \rightarrow pH = 10{,}95$$

pH-ul de precipitare al $Mg(OH)_2$ conform relației (114) este 9,30 (vezi problema 9).

- Deci, la pH=10,95 precipită $Mg(OH)_2$.

La adăugare de NH_4Cl se obține o soluție tampon NH_3-NH_4Cl al cărui pH se calculează cu ajutorul relației (59):

$$pH = pK_a + \lg \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

Pentru a nu precipita $Mg(OH)_2$ trebuie ca pH-ul soluției să fie mai mic de 9,30.

$$9{,}3 = 9 + \lg \frac{8 \cdot 10^{-2}}{[NH_4^+]} \rightarrow \lg \frac{8 \cdot 10^{-2}}{[NH_4^+]} = 0{,}3$$

$$-2 + \lg 8 - \lg [NH_4^+] = 0{,}3 \rightarrow [NH_4^+] = 10^{-1{,}4} \rightarrow [NH_4^+] = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$m_{NH_4Cl} = 4 \cdot 10^{-2} \cdot 53{,}5 \rightarrow m_{NH_4Cl} = 2{,}14 \text{ g/L}$$

sau 0,0214g NH_4Cl /10mL soluție.

12) La 10mL soluție CH_3COONa $1{,}1 \cdot 10^{-1}$M se adaugă 1mL soluție de Mg^{2+} $1{,}1 \cdot 10^{-2}$M. Să se precizeze dacă ionul de Mg^{2+} precipită sau nu ca $Mg(OH)_2$ și de ce ?

Se dă: $K_{a_{CH_3COOH}} = 10^{-5}$; $P_{s_{Mg(OH)_2}} = 4 \cdot 10^{-12}$

După amestecarea celor două soluții concentrația ionului de Mg^{2+} și a CH_3COONa se calculează cu relația (7) :

$$c_1V_1 = c_2V_2 \qquad [Mg^{2+}] = \frac{1{,}1 \cdot 10^{-2} \cdot 1}{11} \rightarrow [Mg^{2+}] = 10^{-3} M$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$[CH_3COONa] = \frac{1,1 \cdot 10^{-1} \cdot 10}{11} \rightarrow [CH_3COONa] = 10^{-1} M$$

pH-ul soluției de CH_3COONa se calculează cu relația (42):

$$pH = 7 + 2,5 + \frac{1}{2} \lg 10^{-1} \rightarrow pH = 9,00$$

iar pH-ul de precipitare al ionului de Mg^{2+} sub formă de $Mg(OH)_2$ se calculează cu relația (114):

$$pH = 14 + \frac{1}{2} \lg 4 \cdot 10^{-12} - \frac{1}{2} \lg 10^{-3} \rightarrow pH = 9,80$$

a) În soluția de CH_3COONa ionul de Mg^{2+} nu precipită sub formă de $Mg(OH)_2$, deoarece pH-ul soluției de acetat de sodiu este mai mic decât pH-ul de precipitare a Mg^{2+} sub formă de $Mg(OH)_2$.

sau

b) Conform relației (86) pentru ca ionul de Mg^{2+} să precipite ca $Mg(OH)_2$ trebuie ca:

$$[Mg^{2+}] \cdot [HO^-]^2 > P_{S_{Mg(OH)_2}}$$

$$[Mg^{2+}] \cdot [HO^-]^2 = 10^{-3} \cdot (10^{-5})^2 = 10^{-13} < P_{S_{Mg(OH)_2}} \quad (= 4 \cdot 10^{-12})$$

♦ Deci, ionul de Mg^{2+} nu precipită ca $Mg(OH)_2$.

13) La 10mL soluție de KCN $1,1 \cdot 10^{-2}$ M se adaugă 1mL soluție de Mg^{2+} $1,1 \cdot 10^{-2}$ M. Să se precizeze dacă ionul de Mg^{2+} precipită sau nu ca $Mg(OH)_2$ și de ce ?

Se dă: $K_a = 10^{-9}$, $P_{S_{Mg(OH)_2}} = 4 \cdot 10^{-12}$

La amestecarea soluțiilor concentrația ionilor de Mg^{2+} și a KCN devin conform relației (7):

$$[Mg^{2+}] = \frac{1 \cdot 1,1 \cdot 10^{-2}}{11} \rightarrow [Mg^{2+}] = 10^{-3} M$$

$$[KCN] = \frac{10 \cdot 1,1\ 10^{-1}}{11} \rightarrow [KCN] = 10^{-1} M$$

pH-ul soluției de KCN se calculează cu relația (42):

$$CN^- + H_2O \Leftrightarrow HCN + HO^-$$

$$pH = 7 + 4,5 - 0,5 \rightarrow pH = 11,00$$

pH-ul de precipitare al $Mg(OH)_2$ este, conform relației (114), pH=9,80.

a) Ionul de Mg^{2+} precipită sub formă de $Mg(OH)_2$ în soluție de KCN, deoarece pH-ul de precipitare al hidroxidului de magneziu este mai mic decât pH-ul soluției de KCN.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sau

b) Conform relației (86):

$$[Mg^{2+}]\cdot[HO^-]^2 = 10^{-3}\cdot(10^{-3})^2 = 10^{-9} > P_{S_{Mg(OH)_2}} \quad (= 4\cdot10^{-12})$$

14) Să se calculeze constanta condițională $\beta_{(H)}$ pentru complexonatul de magneziu (MgY^{2-}) în CH_3COOH 10^{-1}M și în soluție NH_3-NH_4Cl (de concentrații egale $5\cdot10^{-1}$M fiecare).

Se dă: $\beta_{MgY^{2-}} = 10^9$, constantele de aciditate ale EDTA-ului ($K_{a_1} = 10^{-2}$, $K_{a_2} = 10^{-3}$, $K_{a_3} = 10^{-6}$, $K_{a_4} = 10^{-10}$), $K_{a_{CH_3COOH}} = 10^{-5}$, $K_{b_{NH_3}} = 10^{-5}$

În prezența EDTA-ului ionul de Mg^{2+} se complexează conform reacției:

$$Mg^{2+} + Y^{4-} \Leftrightarrow MgY^{2-}$$

Constanta condițională se calculează cu ajutorul relației (72):

$$\beta_{(H)} = \frac{\beta_{MgY^{2-}}}{\alpha_{(H)}}$$

a) în CH_3COOH 10^{-1}M

-pH-ul soluției de CH_3COOH se calculează cu relația (34a):

$$pH = \frac{1}{2}\cdot5 + \frac{1}{2}\cdot1 \rightarrow pH = 3{,}00$$

Coeficientul de reacție competitivă $\alpha_{(H)}$ se calculează cu relația (71):

$$\alpha_{(H)} = 1 + \frac{10^{-3}}{10^{-10}} + \frac{10^{-6}}{10^{-16}} + \frac{10^{-9}}{10^{-19}} + \frac{10^{-12}}{10^{-21}} \rightarrow \alpha_{(H)} \cong 2\cdot10^{10}$$

$$\beta_{(H)} = \frac{10^9}{2\cdot10^{10}} \rightarrow \beta_{(H)} = 5\cdot10^{-2}$$

♦ Deci, complexonatul de magneziu este instabil în mediu de CH_3COOH cu pH=3,00.

b) în NH_3-NH_4Cl

-pH-ul soluției tampon de NH_3-NH_4Cl se calculează cu relația (59) :

$$pH = pK_a = 9{,}00$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Coeficientul de reacție competitivă, $\alpha_{(H)}$, la pH=9,00 este:

$$\alpha_{(H)} = 1 + \frac{10^{-9}}{10^{-10}} + \frac{10^{-18}}{10^{-16}} + \frac{10^{-27}}{10^{-19}} + \frac{10^{-36}}{10^{-21}} \rightarrow \alpha_{(H)} = 11$$

$$\beta_{(H)} = \frac{10^{9}}{11} \rightarrow \beta_{(H)} = 8{,}26 \cdot 10^{7}$$

♦ În soluție tampon NH_3–NH_4Cl, la pH=9, complexonatul de magneziu este stabil.

15) Care este pH-ul optim de precipitare cantitativă a ionului de K^+ sub formă de tartrat acid de potasiu ?

Se dă: $K_{a_1 H_2C_4H_4O_6} = 10^{-3}$, $P_{s_{KHC_4H_4O_6}} = 4 \cdot 10^{-4}$, $c_{H_2C_4H_4O_6} = 1M$

$$H_2C_4H_4O_6 + H_2O \Leftrightarrow H_3O^+ + HC_4H_4O_6^-$$

Din constanta de aciditate:

$$K_a = \frac{[H_3O^+] \cdot [HC_4H_4O_6^-]}{[H_2C_4H_4O_6]}$$

și din produsul de solubilitate:

$$P_s = [K^+] \cdot [HC_4H_4O_6^-]$$

și ținând seama că, pentru ca ionul de K^+ să precipite cantitativ din soluție, cu acid tartric, trebuie ca, concentrația lui să fie mai mică de 10^{-5} ionig/L.

Se calculează pH-ul substituind valorile în relația:

$$[H_3O^+] = \frac{10^{-3} \cdot 1 \cdot 1 \cdot 10^{-5}}{4 \cdot 10^{-4}} \rightarrow pH=4{,}60 \text{ (soluție tampon } CH_3COOH\text{-}CH_3COONa)$$

16) Într-o analiză generală de cationi, filtratul rămas după separarea cationilor din grupele V-II analitice are pH=8. Considerând că valoarea concentrației ionului de Mg^{2+} este de 10^{-3} ionig/L, iar a concentrației de NH_4^+ este 1M, să se calculeze cantitatea de NaOH ce trebuie adăugată la 10mL de filtrat pentru ca ionul de Mg^{2+} să precipite sub formă de hidroxid.

Se dă: $K_{b_{NH_3}} = 10^{-5}$, $P_{s_{Mg(OH)_2}} = 4 \cdot 10^{-12}$, $M_{NaOH} = 40$

Filtratul are pH=8 dat de soluția tampon NH_3-NH_4Cl. Din relația (59):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$pH = pK_a + \lg\left[\frac{NH_3}{NH_4^+}\right]$$

se calculează concentrația de NH_3 din soluția tampon cu pH=8:

$$8 = 9 + \lg[NH_3] \rightarrow [NH_3]=10^{-1}M$$

Ionul de Mg^{2+} precipită la pH=9,80 (calculat cu relația (114)) .
Ionul de NH_4^+ reacționează cu NaOH:

$$\begin{array}{ccccccc} NH_4^+ & + & NaOH & = & NH_3 & + & Na^+ + H_2O \\ 1-x & & x & & x & & \end{array}$$

$[NH_3]_t = x+0,1$

$$9,80 = 9 + \lg\frac{x+0,1}{1-x} \rightarrow \frac{x+0,1}{1-x} = 6,31 \rightarrow x=0,85 \text{ mol NaOH /L}$$

$\rightarrow m_{NaOH} = 40 \cdot 0,85 \cdot 10^{-2} = 0,34g$ NaOH

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.3. Grupa a-II-a analitică

3.3.1. Caracterizarea grupei

Din grupa a-II-a analitică fac parte cationii: Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} şi Ra^{2+}. În laboratorul de chimie analitică calitativă se vor separa şi identifica doar cationii: Ba^{2+}, Ca^{2+} şi Sr^{2+}. Aceştia au pe ultimul nivel electronic 8 electroni şi o singură stare de oxidare +2. Cationii grupei a-II-a analitice formează cu reactivii anorganici şi organici atât săruri uşor solubile în apă (cloruri, azotaţi, acetaţi, sulfuri, bicarbonaţi), cât şi săruri greu solubile (carbonaţi, sulfaţi, oxalaţi, fosfaţi, cromaţi, rodizonaţi, etc.). Ei pot forma, mai rar însă, combinaţii complexe. De exemplu, cu acidul etilendiaminotetraacetic (EDTA) sau cu sarea disodică a acestuia (Complexon III) se obţin combinaţii complexe interne, solubile incolore, în raport de combinare 1:1 şi foarte stabile ($\beta_{MY^{2-}} \approx 10^8$).

3.3.2. Condiţiile de precipitare ale cationilor din grupa a-II-a analitică cu reactivul de grupă

Cationii din grupa a-II-a analitică pot fi separaţi de cationii grupei I analitice prin precipitare, la cald (60-70°C), cu reactivul de grupă, $(NH_4)_2CO_3$, în mediu tampon NH_3–NH_4Cl (pH=8–9):

$$M^{2+} + (NH_4)_2CO_3 = \underset{\text{precipitat alb}}{MCO_3} + 2NH_4^+$$

unde: $M^{2+} = Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}$

În soluţie apoasă $(NH_4)_2CO_3$ hidrolizează puternic:

$$(NH_4)_2CO_3 + H_2O \Leftrightarrow NH_4HCO_3 + NH_4OH$$

şi deci ionul CO_3^{2-} se găseşte, în proporţie de peste 70% sub formă de HCO_3^-, care formează cu ionii de Ba^{2+}, Ca^{2+} şi Sr^{2+} bicarbonaţi solubili.

Pentru a deplasa echilibrul de hidroliză spre stânga (concentraţie mare de CO_3^{2-}) se recomandă să se adauge amoniac, ceea ce va duce însă, la creşterea pH-ului peste 9,30, pH la care va precipita parţial şi ionul de Mg^{2+} alături de cationii grupei a-II-a analitice, sub formă de hidroxid. Pentru a evita acest fapt se adaugă NH_4Cl până când pH–ul soluţiei atinge valoarea 8–9.

Încălzirea la 60-70°C are rolul de a mării viteza reacţiei de precipitare, de a favoriza formarea unui precipitat cristalin uşor filtrabil şi de a deplasa echilibrul:

$$(NH_4)_2CO_3 \Leftrightarrow \underset{\text{carbamat de amoniu}}{NH_2COONH_4} + H_2O$$

spre stânga. Carbonatul de amoniu solid conţine cantităţi mari de carbamat de amoniu. În

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

condiţiile de precipitare ale cationilor din grupa a-II-a analitică cu reactivul de grupă precipită aproape toţi ionii metalelor grele (sub formă de carbonaţi, carbonaţi bazici sau hidroxizi) cu excepţia cationilor din grupa I analitică. Din această cauză, grupa a-II-a analitică se precipită ***numai*** după separarea cationilor din grupele analitice superioare.

3.3.3. Identificarea cationilor din grupa a-II-a analitică

Cationii din grupa a-II-a analitică au o comportare chimică asemănătoare faţă de majoritatea reactivilor analitici (deosebiri există numai în ceea ce priveşte solubilitatea compuşilor obţinuţi, vezi tabelul 4).

În tabelul 5 sunt prezentaţi reactivii mai importanţi şi condiţiile optime de lucru pentru identificarea cationilor din grupa a-II-a analitică.

Se observă că reactivii nu sunt specifici şi deci identificarea cationilor din grupa a-II-a analitică nu se poate realiza în prezenţă cu rezultate mulţumitoare (excepţie face ionul de bariu care se identifică, în prezenţa ionilor de calciu şi de stronţiu, cu $K_2Cr_2O_7$ în mediu tampon CH_3COOH-CH_3COONa). De aceea, s-a propus identificarea ionilor de Ba^{2+}, Ca^{2+} şi Sr^{2+} după o separare prealabilă (vezi subcapitolul 3.3.4.).

Tabel 4

Produsele de solubilitate ale unor compuşi anorganici ai cationilor din grupa a-II-a analitică

Anionul	*Cationul*		
	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
CO_3^{2-}	$5 \cdot 10^{-9}$	$9 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-9}$
HO^-	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$
SO_4^{2-}	$6 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-10}$
$C_2O_4^{2-}$	$2 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$
CrO_4^{2-}	-	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-10}$
F^-	$4 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-6}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

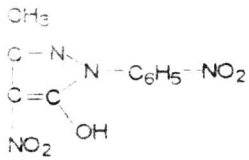
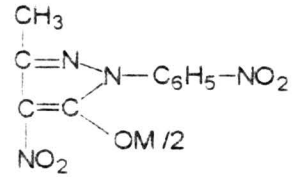
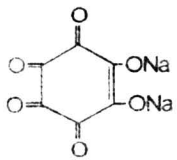
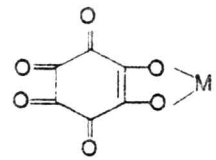
Reacții analitice mai importante ale cationilor din grupa a-II-a analitică

Reactivul	*Ionii*	*Mediul de reacție*	*Reacția analitică*	*Observații*
$(NH_4)_2CO_3$	Ba^{2+} Ca^{2+} Sr^{2+}	• neutru sau tampon NH_3–NH_4Cl (pH=8–9)	$M^{2+} + (NH_4)_2CO_3 = MCO_3 + 2NH_4^+$ precipitate albe cristaline	• precipitatele sunt solubile în acizi minerali diluați și chiar în acid acetic (reacția decurge cu efervescență)
$(NH_4)_2SO_4$ sau H_2SO_4 (dil.)	Ba^{2+} Sr^{2+}	• acid (HCl diluat)	$M^{2+} + (NH_4)_2SO_4 = MSO_4 + 2NH_4^+$ precipitate albe cristaline $CaSO_4 + Ba^{2+} = BaSO_4\downarrow + Ca^{2+}$	• $BaSO_4$ și $SrSO_4$ se dizolvă în două etape: 1) transformare în carbonat 2) solubilizare cu CH_3COOH • $CaSO_4$ este solubil în $(NH_4)_2SO_4$, deoarece se formează complexul $[Ca(SO_4)_2]^{2-}$
$(NH_4)_2C_2O_4$	Ba^{2+} Ca^{2+} Sr^{2+}	• neutru sau slab acetic (pH=3–5)	$M^{2+} + (NH_4)_2C_2O_4 = MC_2O_4 + 2NH_4^+$ precipitate albe cristaline	• BaC_2O_4 este solubil în CH_3COOH la cald • SrC_2O_4 este parțial solubil în CH_3COOH • CaC_2O_4 este insolubil în CH_3COOH
Na_2HPO_4	Ba^{2+} Ca^{2+} Sr^{2+}	• neutru sau tampon NH_3–NH_4Cl	$M^{2+} + Na_2HPO_4 = MHPO_4 + 2Na^+$ precipitate albe amorfe	• în prezența ionului de NH_4^+ se formează fosfați neutri

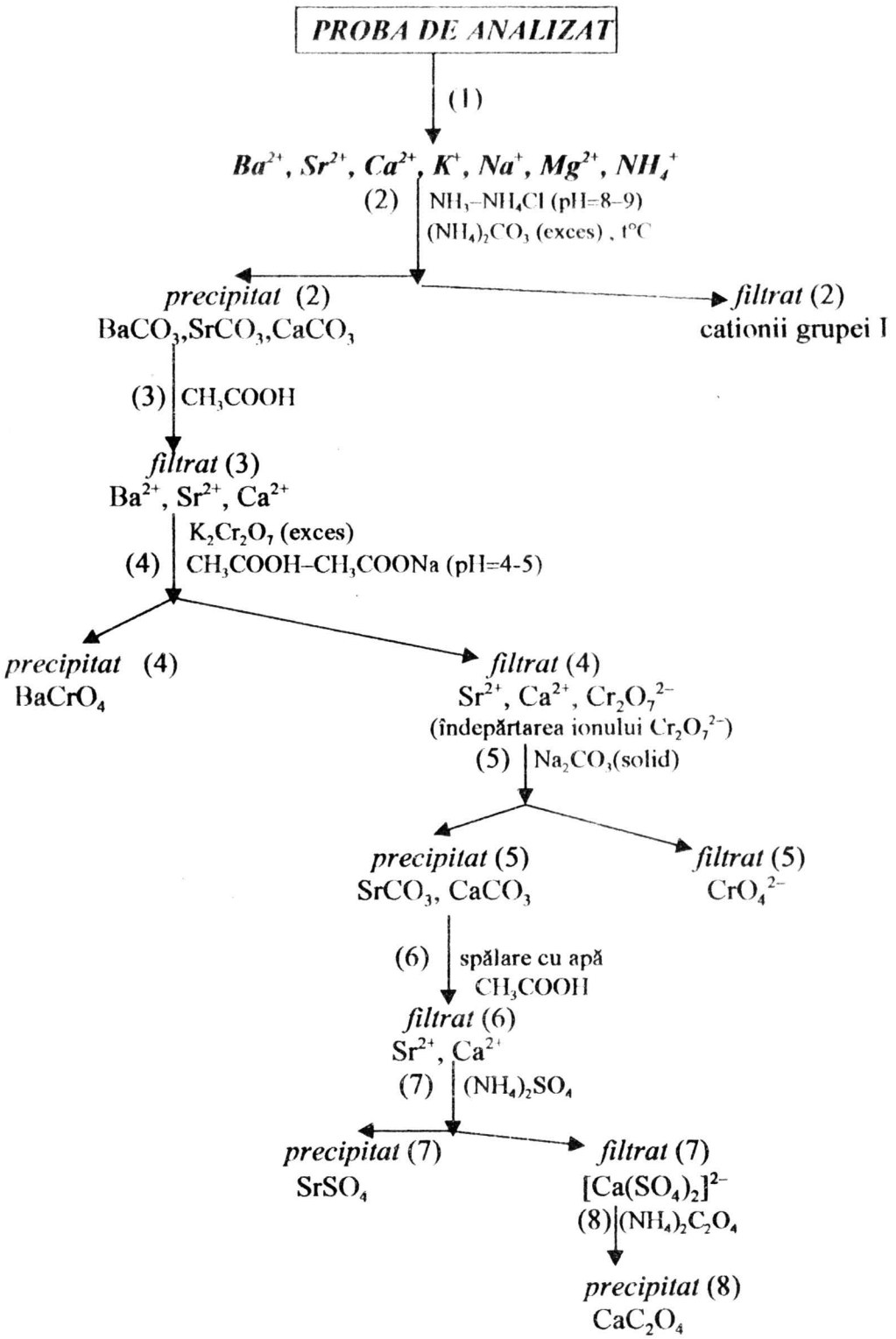
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

		(pH=8–9)	$3M^{2+} + 2HPO_4^{2-} + 2NH_4OH = M_3(PO_4)_2 + 2NH_4^+ + 2H_2O$ precipitate albe	
$K_4[Fe(CN)_6]$	Ba^{2+} Ca^{2+} Sr^{2+}	• tampon $NH_3–NH_4Cl$	$M^{2+}+[Fe(CN)_6]^{4-}+2NH_4^+ = M(NH_4)_2[Fe(CN)_6]$ precipitate albe	• interferă: Mg^{2+}
K_2CrO_4	Ba^{2+} Sr^{2+}	•neutru, slab bazic (pH=6–8)	$M^{2+} + CrO_4^{2-} = MCrO_4$ precipitate galbene	• $SrCrO_4$ este solubil în acid acetic, spre deosebire de $BaCrO_4$
	Ba^{2+}	• CH_3COOH pH=3–5	$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} = BaCrO_4$ precipitat galben	
$K_2Cr_2O_7$	Ba^{2+}	• tampon $CH_3COOH–CH_3COONa$ (pH=3–5)	$Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2CrO_4^{2-} + 2H^+$ $BaCl_2 + CrO_4^{2-} = BaCrO_4 + 2Cl^-$ precipitat galben sau reacţia totală: $K_2Cr_2O_7 + 2BaCl_2 + H_2O + 2CH_3COONa = 2BaCrO_4 + 2CH_3COOH + 2KCl + 2NaCl$	• CH_3COONa are rolul de a reacţiona cu HCl care se obţine din reacţie, deoarece în mediu de acid acetic $BaCrO_4$ este greu solubil • reacţia este selectivă pentru ionul de Ba^{2+} şi se foloseşte pentru identificarea acestuia în prezenţa Sr^{2+} şi Ca^{2+}
	Ba^{2+} Sr^{2+}	pH>6	$Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2CrO_4^{2-} + 2H^+$ $M^{2+} + CrO_4^{2-} = MCrO_4$ precipitat galben	• la pH>6 precipită şi $SrCrO_4$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

 Acid picrolonic	Ba^{2+} Ca^{2+} Sr^{2+}	• neutru	 precipitate galbene	• reacţia este sensibilă • precipitatele sunt solubile în acizi • precipitatul de calciu este cel mai greu solubil
 Rodizonat de sodiu	Ba^{2+} Sr^{2}	• neutru	 precipitate roşu–brun	• reacţia se efectuează pe hrtie de filtru • în mediu de HCl 1N rodizonatul de stronţiu se solubilizează şi culoarea dispare (se formează rodizonat acid) , iar în cazul rodizonatului de bariu culoarea se intensifică (roşu aprins)
Reacţii în flacără	Ba^{2+} Ca^{2} Sr^{2+}	• HCl diluat	$BaCl_2$ –flacără verde $SrCl_2$– flacără roşu–carmin $CaCl_2$–flacără roşu–cărămiziu	• reacţia se efectuează pe un fir de platină sau o mină de grafit (vezi subcapitolul *"Tehnica efectuării reacţiilor analitice de identificare"*)

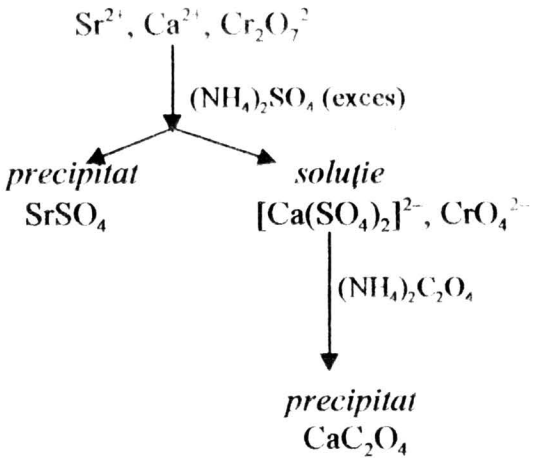
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Observatie:

Cu filtratul (4) se poate proceda şi astfel:



3.3.5. Analiza unui amestec de cationi din grupele I-II analitice

Modul de lucru:

Etapa1. Dizolvarea probei. Într-un pahar Berzelius de 50mL se adaugă aproximativ 0,1–0,2g probă de analizat şi 5–10mL apă distilată. Se agită uşor, şi dacă substanţa nu se dizolvă la rece şi nici la cald, se adaugă câteva picături de acid diluat (acetic sau clorhidric).

Etapa 2. Separarea cationilor din grupa a-II-a analitică de cationii din grupa I analitică. Probei dizolvate i se adaugă o soluţie diluată de amoniac (1–2N), în picătură şi sub agitare, până la miros slab şi apoi o soluţie diluată de clorură de amoniu (1–2N) până la obţinerea unui pH al soluţiei de aproximativ 8–9 (se verifică cu hârtie indicatoare de pH). Se adaugă apoi soluţie de $(NH_4)_2CO_3$ ***în exces*** (5–10mL – aproximativ o microeprubetă) pentru precipitarea cantitativă a ionilor de Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} sub formă de carbonaţi (precipitatul (2)):

$$M^{2+} + (NH_4)_2CO_{3\,(exces)} = MCO_3 + 2NH_4^+$$

Se încălzeşte până la o temperatură de aproximativ 60–70°C.

După depunerea precipitatului (2), se verifică dacă precipitarea a fost cantitativă şi se filtrează, la început soluţia şi apoi se trece pe hârtia de filtru şi precipitatul. Se spală precipitatul cu o cantitate mică de apă distilată. Pe hârtia de filtru se găsesc carbonaţii de bariu, stronţiu şi calciu, iar în filtratul (2), după concentrare, se identifică ionii de sodiu, potasiu şi magneziu conform celor indicate la grupa I analitică.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Separarea cationilor din grupa a-II-a analitică.

Etapa 3. Dizolvarea precipitatului (2). Deoarece carbonaţii se dizolvă uşor în acizi, precipitatul (2) se dizolvă prin tratarea lui cu o soluţie diluată de CH_3COOH (1–2N) direct pe hârtia de filtru:

$$MCO_3 + 2CH_3COOH = M(CH_3COO)_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

Soluţia de acetaţi obţinută, filtratul (3), se prinde într-un pahar curat.

Etapa 4. Separarea ionilor de Ba^{2+} de ionii de Sr^{2+} şi Ca^{2+}. Filtratului (3) i se adaugă o soluţie diluată de $K_2Cr_2O_7$ (1–2N) ***în exces*** şi 2–3mL soluţie de CH_3COONa, 1–2N (aproximativ o jumătate de microeprubetă). Dacă proba conţine ioni de Ba^{2+} se formează un precipitat galben de $BaCrO_4$:

$$2BaCl_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O + 2CH_3COONa = 2BaCrO_4 + 2KCl + 2CH_3COOH + 2NaCl$$

care se filtrează. Filtratul(4) colorat în *portocaliu* conţine ionii de Sr^{2+}, Ca^{2+} şi excesul de $K_2Cr_2O_7$.

Etapa 5. Eliminarea excesului de $K_2Cr_2O_7$ din filtrat. În filtratul (4) se adaugă, ***cu atenţie,*** Na_2CO_3 solid până nu se mai produce efervescenţă datorită neutralizării excesului de acid acetic prezent în filtrat:

$$2CH_3COOH + Na_2CO_3 = 2CH_3COONa + H_2O + CO_2\uparrow$$

Excesul de Na_2CO_3 adăugat formează cu ionii de Sr^{2+} şi Ca^{2+} carbonaţi greu solubili, iar ionul $Cr_2O_7^{2-}$ (portocaliu) trece în ionul CrO_4^{2-} (galben), mai stabil în mediul slab bazic creat de Na_2CO_3.

Se filtrează precipitatul (5) de carbonaţi şi se spală cu apă distilată. Ionul cromat rămâne în filtrat.

Etapa 6. Dizolvarea precipitatului (5) . Dizolvarea se face în acid acetic diluat, 1–2N (vezi etapa 3) .

Etapa 7. Separarea ionului de Sr^{2+} de ionul de Ca^{2+}. Filtratului (6) i se adaugă o soluţie de $(NH_4)_2SO_4$ (1–2N) ***în exces***, se agită, se încălzeşte uşor, se răceşte şi după 5–10 minute se filtrează precipitatul de $SrSO_4$ (alb):

$$Sr^{2+} + (NH_4)_2SO_4 = SrSO_4 + 2NH_4^+$$

ionul de Ca^{2+} rămâne în soluţie sub formă de $[Ca(SO_4)_2]^{2-}$.

Etapa 8. Identificarea ionului de Ca^{2+}. Filtratului (7) limpede (sau unei porţiuni din filtrat) i se adaugă o soluţie de $(NH_4)_2C_2O_4$ (1–2N). Apariţia unui precipitat alb indică prezenţa ionului de Ca^{2+}, în proba de analizat.

Observaţii:

1) Se recomandă să se verifice, pe o porţiune mică din filtratul (3) (câteva picături luate într-o microeprubetă) prezenţa sau absenţa ionului de Ba^{2+} cu soluţie de $K_2Cr_2O_7$ în prezenţă de CH_3COONa. Dacă reacţia este negativă nu se mai adaugă $K_2Cr_2O_7$ filtratului (3) şi se trece direct la etapa 7, separarea ionului de Sr^{2+} de ionul de Ca^{2+}.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2) Identificarea ionilor de Sr^{2+} şi de Ca^{2+} se poate face şi în prezenţa excesului de $K_2Cr_2O_7$ (eliminându-se astfel etapele 5 şi 6).
3) Separarea ionilor de Ba^{2+}, Sr^{2+} şi Ca^{2+} se realizează numai în ordinea prezentată.
4) Precipitarea ionului de Sr^{2+} cu $(NH_4)_2SO_4$ (etapa 7) decurge cu viteză mică.
5) Dacă proba de analizat este solubilă în apă sau în apă HCl, înseamnă că aceasta nu conţine anionul SO_4^{2-}.
6) Prezenţa anionilor $C_2O_4^{2-}$ şi PO_4^{3-} deranjează mersul sistematic al analizei. În condiţiile etapei 2 (mediu amoniacal, pH=8-9) precipită şi ionul de Mg^{2+} alături de cationii grupei a-II-a analitice, sub formă de MgC_2O_4 şi $MgNH_4PO_4$ (precipitate albe).
7) Ionul de NH_4^+ se identifică în soluţia de la etapa 1, cu reactivul Nessler.
8) Se efectuează şi identificarea în flacără.
9) După fiecare precipitare se verifică dacă aceasta s-a făcut cantitativ.

3.3.6. Întrebări şi probleme

1) De ce trebuie reglat pH-ul soluţiei de precipitare a carbonaţilor cationilor din grupa a-II-a analitică în prezenţa cationilor din grupa I analitică, la pH=8-9 ?

2) Ce rol are soluţia de NH_3 şi respectiv soluţia de NH_4Cl adăugate ?

3) De ce nu se reglează pH-ul la 8-9 cu o soluţie de KOH sau de NaOH?

4) Precipitarea ionilor de Ba^{2+}, Sr^{2+} şi Ca^{2+} sub formă de carbonaţi se poate face şi cu Na_2CO_3 sau K_2CO_3 ? Justificaţi răspunsul.

5) De ce se recomandă încălzirea la o temperatură de 60-70°C şi nu la o temperatură mai mare ?

6) De ce trebuie să se adauge exces de reactivi (în separările analitice) şi cum se verifică acest lucru ?

7) De ce carbonaţii se dizolvă în CH_3COOH ? Ei se dizolvă în HCl sau în H_2SO_4?

8) De ce precipită numai ionul de Ba^{2+} cu $K_2Cr_2O_7$ în mediu tampon CH_3COOH-CH_3COONa ?

9) Separarea ionilor de Ba^{2+} şi de Sr^{2+} se poate face şi cu K_2CrO_4 ? Cum ?

10) De ce nu precipită ionul de Sr^{2+} sub formă de cromat în mediu de carbonat (etapa 5)?

11) Se poate face separarea ionului de Ba^{2+} de ionul de Sr^{2+} cu $K_2Cr_2O_7$ numai în mediu de CH_3COOH sau numai în mediu de CH_3COONa ? Justificaţi răspunsul.

12) Cum se explică solubilitatea carbonaţilor greu solubili cu ajutorul produsului de solubilitate ?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

13) Ionul de Sr^{2+} se poate identifica în prezența ionului de Ca^{2+} cu $(NH_4)_2SO_4$ și cu $(NH_4)_2C_2O_4$? Dar ionul de Ca^{2+} în prezența Sr^{2+} ?

14) Se pot separa cationii din grupa a-II-a analitică de cei din grupa I analitică cu $(NH_4)_2CO_3$ în mediu de NH_3-NH_4Cl (pH=8-9), dacă proba de analizat conține și anionii $C_2O_4^{2-}$ și PO_4^{3-} ?

15) De ce într-o analiză generală precipitarea cationilor de Ca^{2+}, Sr^{2+} și Ba^{2+} se realizează cu reactivul de grupă ***numai*** după separare cationilor din grupele analitice superioare ?

16) În ce sens se deplasează echilibrele:

$$BaSO_4 + Ca^{2+} \Leftrightarrow CaSO_4 + Ba^{2+}$$
$$CaSO_4 + Sr^{2+} \Leftrightarrow SrSO_4 + Ca^{2+}$$
$$CaSO_4 + C_2O_4^{2-} \Leftrightarrow CaC_2O_4 + SO_4^{2-}$$
$$SrCO_3 + CrO_4^{2-} \Leftrightarrow SrCrO_4 + CO_3^{2-}$$

știind că: $P_{s_{BaSO_4}} = 1 \cdot 10^{-10}$, $P_{s_{SrSO_4}} = 3 \cdot 10^{-7}$, $P_{s_{CaSO_4}} = 6 \cdot 10^{-5}$, $P_{s_{CaC_2O_4}} = 4 \cdot 10^{-8}$, $P_{s_{SrCrO_4}} = 10^{-5}$, $P_{s_{CaCO_3}} = 5 \cdot 10^{-9}$

17) La 8mL soluție de Ba^{2+} și Sr^{2+} 10^{-2}M (în concentrații egale) se adaugă 2mL soluție de $K_2Cr_2O_7$ 1M. a) Care este pH-ul optim de separare a celor doi ioni sub formă de cromați? b) Să se determine raportul $[CH_3COONa] / [CH_3COOH]$ pentru pH-ul optim de separare .

Se dă: $K_h = 10^{-15}$, $P_{s_{BaCrO_4}} = 10^{-10}$, $P_{s_{SrCrO_4}} = 10^{-5}$

În soluție au loc reacțiile:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \Leftrightarrow 2CrO_4^{2} + 2H^+$$

$$2M^{2+} + K_2Cr_2O_7 + H_2O \Leftrightarrow 2MCrO_4 + 2K^+ + 2H^+$$

După amestecarea soluțiilor, concentrația ionilor de Ba^{2+}, Sr^{2+} și $Cr_2O_7^{2-}$ se calculează cu relația (7):

$$c_{Ba^{2+}} = c_{Sr^{2+}} = \frac{8 \cdot 10^{-2}}{10} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ ionig/L}$$
$$c_{Cr_2O_7^{2-}} = \frac{2 \cdot 1}{10} = 2 \cdot 10^{-1} \text{ ionig/L}$$

Precipitarea se realizează selectiv. La început precipită compusul mai greu solubil. Se consideră că doi ioni sunt separați cantitativ când primul ion este precipitat cantitativ (rămas neprecipitat mai puțin de 10^{-5} ionig/L), iar al doilea abia începe să precipite cu reactivul respectiv (depinde de concentrația inițială a lui).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Astfel, *ionul de* Ba^{2+} este precipitat cantitativ când concentrația lui în soluție rămâne mai mică de 10^{-5} ioni-g/L.

Pentru calcularea pH-ului se folosește relația (112):

$$pH = -\frac{1}{2}\lg K_h \cdot c + \lg P_s - \lg\left[M^{2+}\right]$$

$$pH = 8 - \lg\sqrt{2} - 10 + 5 \rightarrow pH=2,85$$

pH–ul la care începe să precipite ionul de Sr^{2+} se calculează cu relația (112):

$$pH = -\frac{1}{2}\lg K_h \cdot c + \lg P_s - \lg c_M$$

$$pH = 8 - \lg\sqrt{2} + \lg 10^{-5} - \lg 8\cdot 10^{-3} \rightarrow pH=4,95$$

♦ Deci, pH-ul optim de separare al ionilor de Ba^{2+} de ionii Sr^{2+} sub formă de cromați este cuprins între 3-5 (mediu tampon CH_3COOH-CH_3COONa).

De exemplu, dacă se consideră pH-ul optim egal cu 4, cu ajutorul relației (59) se calculează raportul acid acetic-acetat:

$$pH = pK_a + \lg\frac{\left[CH_3COO^-\right]}{\left[CH_3COOH\right]}$$

$$4 = 5 + \lg\frac{\left[CH_3COO^-\right]}{\left[CH_3COOH\right]} \rightarrow \frac{\left[CH_3COO^-\right]}{\left[CH_3COOH\right]} = 10^{-1}$$

18) O soluție conține $BaCl_2$ și $CaCl_2$ în concentrații egale (10^{-3}M). Se cere:
a) Concentrația ionilor SO_4^{2-} cnd încep să precipite $BaSO_4$ și $CaSO_4$.
b) Cantitatea (în g/L) de ioni de Ba^{2+} rămasă în soluție, în momentul în care începe precipitarea $CaSO_4$.
c) Care ar trebui să fie concentrația ionilor de Ca^{2+} în soluția inițială pentru ca el să precipite ca sulfat atunci când începe precipitarea $BaSO_4$?
Se dă: $P_{s_{BaSO_4}} = 10^{-10}$, $P_{s_{CaSO_4}} = 10^{-5}$, $M_{Ba} = 137$

Are loc reacția:

$$M^{2+} + SO_4^{2-} = MSO_4 \qquad \text{unde: } M^{2+} = Ca^{2+} \text{ și } Ba^{2+}$$

a) Se aplică relația (85):

• pentru $BaSO_4$ $\left[Ba^{2+}\right]\cdot\left[SO_4^{2-}\right] = P_{s_{BaSO_4}} \rightarrow \left[SO_4^{2-}\right] = \frac{10^{-10}}{10^{-3}} = 10^{-7}$ ionig/L

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

• pentru $CaSO_4$ $\left[Ca^{2+}\right]\cdot\left[SO_4^{2-}\right]=P_{s_{CaSO_4}} \rightarrow \left[SO_4^{2-}\right]=\frac{10^{-5}}{10^{-3}}=10^{-2}$ ionig/L

b) $\left[Ba^{2+}\right]=\frac{P_{s_{BaSO_4}}}{\left[SO_4^{2-}\right]}=\frac{10^{-10}}{10^{-2}}=10^{-8}$ ionig/L (ionul de Ba^{2+} este precipitat cantitativ)

$m_{Ba^{2+}}=137\cdot10^{-8}$ g/L

c) $\left[Ca^{2+}\right]=\frac{P_{s_{CaSO_4}}}{\left[SO_4^{2-}\right]}=\frac{10^{-5}}{10^{-7}}=10^{2}$ ionig/L (concentrație foarte mare, practic imposibil de realizat).

19) La 100mL soluție ce conține 0,0207g $BaCl_2$ se adaugă 10^{-4} moli EDTA. Ce cantitate, în grame, de Na_2SO_4 trebuie adăugată soluției pentru ca să înceapă precipitarea $BaSO_4$ în prezența și în absența EDTA-ului (nu se ține seama de efectul pH-ului) ?
Se dă: $P_{s_{BaSO_4}}=10^{-10}$, $\beta_{BaY^{2-}}=10^{8}$, $M_{BaCl_2}=207$, $M_{Na_2SO_4}=142$

În soluție au loc reacțiile:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4$$
$$Ba^{2+} + H_2Y^{2-} = BaY^{2-} + 2H^+$$

Se calculează concentrația ionului de Ba^{2+} cu relația (6a):

$$c_{Ba^{2+}}=\frac{0,0207}{0,1\cdot 207}=10^{-2}\,M$$

și concentrația EDTA-ului:

$$c_{EDTA}=\frac{10^{-4}}{0,1}=10^{-3}\,M$$

• *În absența EDTA-ului* se aplică relația (85):

$$\left[SO_4^{2-}\right]=\frac{P_{s_{BaSO_4}}}{\left[Ba^{2+}\right]} \rightarrow \left[SO_4^{2-}\right]=\frac{10^{-10}}{10^{-2}}=10^{-8}\text{ ionig/L}$$

$g\ Na_2SO_4=142\cdot10^{-8}$ g/L$=142\cdot10^{-9}$ g/100mL

• *În prezența EDTA-ului* se calculează concentrația ionului de bariu cu relația (83) sau *mai corect* cu relația (80a), respectiv (82), (deoarece concentrația ligandului este mai mică decât concentrația ionului metalic).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă se utilizează relaţia (83), concentraţia ionului de Ba^{2+} liberă este:

$$\alpha_0 = \frac{[Ba^{2+}]}{c_{Ba^{2+}}} = \frac{1}{1+\beta\cdot[Y^{4-}]} = \frac{1}{1+10^8\cdot 10^{-3}} \cong \frac{1}{1+10^5} \cong 10^{-5} \text{ ionig/L}$$

$$[Ba^{2+}] = \alpha_0 \cdot c_{Ba^{2+}} \rightarrow [Ba^{2+}] = 10^{-5}\cdot 10^{-2} = 10^{-7} \text{ ionig/L}$$

Iar concentraţia ionului SO_4^{2-} necesară precipitării ionului de Ba^{2+} ca $BaSO_4$, în prezenţa EDTA-ului este:

$$[SO_4^{2-}] = \frac{P_s}{[Ba^{2+}]} = 10^{-3} \text{ ionig/L}$$

sau

$$g\ Na_2SO_4 = 142\cdot 10^{-3}\ g/L = 142\cdot 10^{-4}\ g/100mL$$

20) Să se calculeze solubilitatea $BaSO_4$ în moli şi în g/L în:

a) apă distilată
b) H_2SO_4 10^{-2} M
c) soluţie saturată de $CaSO_4$
d) soluţie 10^{-3} M EDTA

Se dă: $P_{sBaSO_4} = 10^{-10}$, $P_{sCaSO_4} = 10^{-6}$, $M_{BaSO_4} = 233$, $\beta_{BaY^{2-}} = 10^9$

a) Se aplică relaţia (89):

$$s = \sqrt{P_s} \rightarrow s = \sqrt{10^{-10}} \rightarrow s = 10^{-5} \text{ moli/L} \rightarrow s = 233\cdot 10^{-5} \text{ g/L}$$

b) Se aplică relaţia (92) (influenţa ionului comun asupra solubilităţii):

$$s = [Ba^{2+}] = \frac{P_s}{c_{SO_4^{2-}}} \rightarrow s = \frac{10^{-10}}{10^{-2}} = 10^{-8} \text{ mol/L}$$

$$s = 233\cdot 10^{-8} \text{ g/L}$$

c) Concentraţia ionului $[SO_4^{2-}] = \sqrt{P_{sCaSO_4}} = 10^{-3}$ mol/L

$$s = [Ba^{2+}] = \frac{10^{-10}}{10^{-3}} = 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$s = 233\cdot 10^{-7} \text{ g/L}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

d) Se aplică relaţia (107):

$$s = \sqrt{P_s \cdot \alpha_{(X)}}$$

$$\alpha_{(X)} = 1 + \beta_{BaY^{2-}} \cdot [Y^{4-}] \rightarrow \alpha_{(X)} = 1 + 10^{9} \cdot 10^{-3} = 10^{6}$$

$$s = \sqrt{10^{-10} \cdot 10^{6}} = 10^{-2} \text{ moli/L} \rightarrow s = 233 \cdot 10^{-2} \text{ g/L}$$

21) **Să se calculeze solubilitatea oxalatului de calciu în:**

a) apă distilată

b) în soluţie de oxalat de amoniu 10^{-2} M

c) în soluţie de EDTA 10^{-3}M

d) în soluţie de HCl cu pH=1,00

Se dă: $P_{sCaC_2O_4} = 4 \cdot 10^{-8}$, $\beta_{CaY^{2-}} = 10^{11}$, $K_{a_1} = 6 \cdot 10^{-2}$, $K_{a_2} = 6 \cdot 10^{-5}$

a) Se aplică relaţia (89):

$$s = \sqrt{P_s} \rightarrow s = \sqrt{4 \cdot 10^{-8}} \rightarrow s = 2 \cdot 10^{-4} \text{ moli/L}$$

b) Se aplică relaţia (92):

$$s = [Ca^{2+}] = \frac{P_{s_{CaC_2O_4}}}{c_{C_2O_4^{2-}}} \rightarrow s = \frac{4 \cdot 10^{-8}}{10^{-2}} \rightarrow s = 4 \cdot 10^{-6} \text{ moli/L}$$

c) Se aplică relaţia (107):

$$s = \sqrt{P_s \cdot \alpha_{(X)}}$$

$$\alpha_{(X)} = 1 + \beta_{CaY^{2-}} \cdot [Y^{4-}] \rightarrow \alpha_{(X)} = 1 + 10^{11} \cdot 10^{-3} = 10^{8}$$

$$s = \sqrt{4 \cdot 10^{-8} \cdot 10^{8}} \rightarrow s = 2 \text{ moli/L}$$

d) Se aplică relaţia (106):

$$s = \sqrt{P_s \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} \right)}$$

$pH = 1,00 \rightarrow [H_3O^+] = 10^{-1}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$s = \sqrt{4 \cdot 10^{-8}\left(1 + \frac{10^{-1}}{6 \cdot 10^{-5}} + \frac{10^{-2}}{36 \cdot 10^{-7}}\right)} \rightarrow s = 6{,}63 \cdot 10^{-2} \text{ moli/L}$$

22) Se consideră două probe a 100mL soluţie 10^{-1}M complexonat de calciu (CaY^{2-}), una la pH=5,00 şi cealaltă la pH=13,00. Se cere:

a) Să se calculeze concentraţia ionilor de Ca^{2+} din cele două probe

b) Dacă în fiecare probă se adaugă câte 10^{-3} moli $(NH_4)_2C_2O_4$, în care probă se formează CaC_2O_4 ?

Se dă: $\beta_{CaY^{2-}} = 10^{11}$, $P_{s_{CaC_2O_4}} = 4 \cdot 10^{-8}$, constantele de aciditate ale EDTA-ului $K_{a_1} = 10^{-2}, K_{a_2} = 10^{-3}, K_{a_3} = 10^{-6}, K_{a_4} = 10^{-10}$ şi constantele de aciditate ale $H_2C_2O_4$ $K_{a_1} \cong 10^{-2}$, $K_{a_2} \cong 10^{-5}$.

a) Coeficientul de reacţie competitivă $\alpha_{(H)}$ pentru cele două probe se calculează cu relaţia (71):

- la pH=5 $$\alpha_{(H)} = 1 + \frac{10^{-5}}{10^{-10}} + \frac{10^{-10}}{10^{-16}} + \frac{10^{-15}}{10^{-19}} + \frac{10^{-20}}{10^{-21}} \rightarrow \alpha_{(H)} \cong 10^6$$

- la pH=13 $$\alpha_{(H)} = 1 + \frac{10^{-13}}{10^{-10}} + \frac{10^{-26}}{10^{-16}} + \frac{10^{-39}}{10^{-19}} + \frac{10^{-52}}{10^{-21}} \rightarrow \alpha_{(H)} \cong 1$$

iar constantele condiţionale sunt calculate cu relaţia (72) :

- la pH=5 $$\beta_{(H)} = \frac{10^{11}}{10^6} \cong 10^5$$

- la pH=13 $$\beta_{(H)} = \frac{10^{11}}{1} = 10^{11}$$

Concentraţia ionilor de Ca^{2+} se calculează din constantele condiţionale:

$$[Ca^{2+}] = [Y'] = \sqrt{\frac{[CaY^{2-}]}{\beta_{(H)}}}$$

- la pH=5 $$[Ca^{2+}] = \sqrt{\frac{10^{-1}}{10^5}} = 10^{-3}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

• la pH=13 $\left[Ca^{2+}\right]=\sqrt{\frac{10^{-1}}{10^{11}}}=10^{-6}$

b) Se calculează concentrația oxalatului de amoniu care este egală cu $c_{C_2O_4^{2-}}$:

$$c_{C_2O_4^{2-}}=\frac{10^{-3}}{0,1}=10^{-2}M$$

Concentrația ionului oxalat din cele două probe se calculează cu relațiile (23c) și (25) (unde i=0):

• la pH=5 $\alpha_0\cong 0,5 \rightarrow \left[C_2O_4^{2-}\right]=\alpha_0\cdot c_{C_2O_4^{2-}}=5\cdot 10^{-3}M$

iar produsul concentrației ionilor:

$$[Ca^{2+}]\cdot[C_2O_4^{2-}]=10^{-3}\cdot 5\cdot 10^{-3}=5\cdot 10^{-6}>P_{s_{CaC_2O_4}}\ (=4\cdot 10^{-8})$$

→ are loc precipitarea $Ca_2C_2O_4$

• la pH=13 $\alpha_0\cong 1\rightarrow \left[C_2O_4^{2-}\right]=1\cdot 10^{-2}M$

iar produsul concentrției ionilor:

$$[Ca^{2+}]\cdot[C_2O_4^{2-}]=1\cdot 10^{-2}\cdot 10^{-6}=10^{-8}<P_{s_{CaC_2O_4}}\ (=4\cdot 10^{-8})$$

→ nu se formează precipitat în proba respectivă.

23) Se obțin 100mL soluție prin dizolvarea a 0,2080g $BaCl_2$. Acestei soluții i se adaugă 10^{-2}moli $K_2Cr_2O_7$. Cum se modifică pH-ul de precipitare al cromatului de bariu, dacă soluției de mai sus i se adaugă 10^{-2} moli EDTA ?

Se dă: $K_{h_{Cr_2O_7^{2-}}}=10^{-15}$, $P_{s_{BaCrO_4}}=10^{-10}$, $M_{BaCl_2}=208$, $\beta_{BaY^{2-}}=10^{8}$.

Concentrația ionului de Ba^{2+} în soluție se calculează cu relația (6a):

$$m=\frac{m_d}{M\cdot V(L)}$$

$$\left[Ba^{2+}\right]=\frac{0,2080}{0,1\cdot 208}=10^{-2}\ moli/L$$

iar concentrația ionilor $Cr_2O_7^{2-}$ și a EDTA-ului sunt:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\left[Cr_2O_7^{2-}\right] = \frac{10^{-2}}{0,1} = 10^{-1}\ \text{moli/L}$$

$$\left[EDTA\right] = \frac{10^{-2}}{0,1} = 10^{-1}\ \text{moli/L}$$

• Se calculează mai întâi pH-ul când începe să precipite $BaCrO_4$ în absența EDTA-ului cu ajutorul relației (112):

$$pH = \frac{1}{2}\lg K_h \cdot c + \lg P_s - \lg\left[M^{2+}\right]$$

$$pH = 8 + \lg 10^{-10} - \lg 10^{-2} \rightarrow pH = 0$$

• În prezența EDTA-ului pentru calcularea concentrației ionilor de Ba^{2+} se utilizează relația (83), iar pentru pH relația (112):

$$\left[Ba^{2+}\right] = \frac{c_{Ba^{2+}}}{\beta_{BaY^{2-}} \cdot c_{EDTA}} \rightarrow \left[Ba^{2+}\right] = \frac{10^{-2}}{10^{8} \cdot 10^{-1}} = 10^{-9}\ \text{ionig / L}$$

$$pH = 8 + \lg 10^{-10} - \lg 10^{-9} \rightarrow pH = 7,00$$

24) O soluție conține 10^{-3} ionig/L Ca^{2+} și 10^{-3} moli/L $(NH_4)_2C_2O_4$. Să se arate dacă ionul de Ca^{2+} precipită sau nu sub formă de CaC_2O_4 în ***condițiile optime*** de precipitare ale cationilor din grupele a-III-a, respectiv a-IV-a analitică, sub formă de sulfuri.
Se dă: $P_{s_{CaC_2O_4}} = 2,6 \cdot 10^{-9}$, $K_{a_1} = 6 \cdot 10^{-2}$, $K_{a_2} = 6 \cdot 10^{-5}$

Ionul de Ca^{2+} precipită sub formă de CaC_2O_4 dacă:

$$[Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] > P_{s_{CaC_2O_4}}$$

Condițiile optime de precipitare ale cationilor din grupele a-III-a și a-IV-a analitice sub formă de sulfuri sunt pH=9, respectiv pH=0,5. Anionul oxalat în prezența ionilor de H_3O^+ se protonează și astfel în calcularea concentrației de oxalat trebuie să se țină seama de acest lucru.

Concentrația de oxalat se calculează cu relația (25), iar α_0 cu relația (23c):

$$\left[C_2O_4^{2-}\right] = \alpha_0 \cdot c$$

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + 10^{pK_{a_1} pK_{a_2} - 2pH} + 10^{pK_{a_2} - pH}}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

• la pH=0,5 $\alpha_0=10^{-5}$

$[C_2O_4^{2-}]=10^{-5}\cdot10^{-3}=10^{-8}$

iar $[Ca^{2+}]\cdot[C_2O_4^{2-}]=10^{-3}\cdot10^{-8} < P_{s_{CaC_2O_4}}$ → nu precipită CaC_2O_4

• la pH=9 $\alpha_0=1$

$[C_2O_4^{2-}]=10^{-3}$

iar $[Ca^{2+}]\cdot[C_2O_4^{2-}]=10^{-3}\cdot10^{-3}=10^{-6} > P_{s_{CaC_2O_4}}$ → precipită CaC_2O_4

♦Ionul de Ca^{2+} nu precipită sub formă de oxalat în condiţiile optime de precipitare ale cationilor din grupa a-IV-a analitică sub formă de sulfuri, dar precipită alături de sulfurile cationilor din grupa a-III-a analitică.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.4. Grupa a-III-a analitică

3.4.1. Caracterizarea grupei

Din grupa a-III-a analitică fac parte cationii: Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Be^{2+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, VO^{2+}, UO_2^{2+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, TaO_2^{+}, In^{3+}, Ga^{3+}, Hf^{4+}, NbO_2^{+}, La^{3+} + ionii lantanidelor, M^{3+}, Ac^{3+} + ionii actinidelor, M^{3+}, M^{4+}. În laboratorul de chimie analitică calitativă se vor separa și identifica doar cationii: Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} și Mn^{2+}.

Spre deosebire de cationii grupelor I și II analitice, ei precipită din soluții apoase, cu reactivul de grupă, ***sulfura de amoniu***, $(NH_4)_2S$ în mediu slab bazic ca hidroxizi sau sulfuri în funcție de structura electronică a ultimului strat electronic. Astfel, ionii cu o structură electronică de 2 și 8 e^- (Be^{2+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, etc.) formează hidroxizi, iar cei care au o structură incompletă de 18 e^- și (18+2) e^- (Fe^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, In^{3+}, Mn^{2+}, Ga^{3+}, etc.) sulfuri. Azotații, clorurile, sulfații și acetații cationilor din grupa a-III-a analitică sunt solubili în apă. În schimb carbonații, fosfații și hidroxizii sunt greu solubili în apă, dar solubili în mediu acid.

Majoritatea acestor ioni au capacitatea de a forma săruri greu solubile, combinații complexe (solubile sau insolubile, intens colorate) și de a participa la reacții redox. Ca urmare reacțiile de identificare ale cationilor din grupa a-III-a analitică sunt reacții de precipitare, complexare și redox.

Multe din sărurile cationilor din grupei a-III-a analitice sunt colorate, atât în stare solidă cât și în soluție, așa cum rezultă din tabelul 6.

Tabel 6

Culoarea sărurilor în stare solidă și a ionilor în soluție apoasă

Ionul	*Culoarea sărurilor (în stare solidă)*	*Culoarea ionilor (în soluție)*
Al^{3+}	alb	incolor
Zn^{2+}	alb	incolor
Cr^{3+}	violet	albastru-verzui
CrO_4^{2-}	galben	galben
$Cr_2O_7^{2-}$	portocaliu	portocaliu
Fe^{2+}	verzui	verzui
Fe^{3+}	galben-roșcat	galben
Mn^{2+}	roz	roz pal
MnO_4^{2-}	verde	verde
MnO_4^{-}	violet	violet
Co^{2+}	violet	roz
Ni^{2+}	verde	verde

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.4.2. Condiții de precipitare ale cationilor din grupa a-III-a analitică cu reactivul de grupă

Cationii grupei a-III-a analitică pot fi separați de cationii grupelor I și II analitice prin precipitare cu reactivul de grupă, $(NH_4)_2S$, în mediu tampon NH_3- NH_4Cl (pH=8-9), la fierbere.

În soluție apoasă sulfura de amoniu este total disociată in ioni:

$$(NH_4)_2S \rightarrow 2NH_4^+ + S^{2-}$$

Datorită caracterului bazic, ionul S^{2-} reacționează cu apa (hidrolizează) și este transformat in anionul HS^- (peste 95%):

$$S^{2-} + H_2O \Leftrightarrow HS^- + HO^- \qquad (A)$$

Pentru menținerea în soluție a ionului S^{2-} necesar precipitării cationilor din grupa a-III-a sub formă de sulfuri:

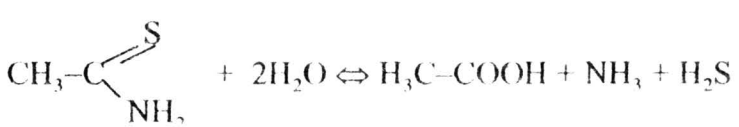
$$M^{2+} + S^{2-} \rightarrow MS$$

echilibrul (A) trebuie deplasat spre stânga prin adăugarea unei baze.
Deoarece echilibrul general de hidroliză al $(NH_4)_2S$ este:

$$(NH_4)_2S + H_2O \Leftrightarrow NH_4HS + NH_4OH$$

acesta se poate deplasa spre stânga prin adăugare de amoniac, fapt ce poate duce la creșterea pH-ului peste 9 și la precipitarea ionului Mg^{2+} sub formă de hidroxid în cadrul acestei grupe. Acest inconvenient se elimină prin reglarea pH-ului mediului de precipitare la pH=8-9, prin adăugarea unei soluții de NH_4Cl. În condițiile obținute, cationii grupei a-III-a analitice precipită, o parte ca sulfuri, iar altă parte ca hidroxizi în funcție de solubilitatea lor.

În locul $(NH_4)_2S$ se poate folosi o soluție amoniacală de tioacetamidă (TAA) care prin hidroliză generează H_2S, respectiv $(NH_4)_2S$:



$$+ 2H_2O \Leftrightarrow H_3C\text{–}COOH + NH_3 + H_2S$$

$$H_2S + 2NH_3 \rightarrow (NH_4)_2S$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.4.3. Dizolvarea sulfurilor şi hidroxizilor cationilor din grupa a-III-a analitică

3.4.3.1. Dizolvarea sulfurilor

Sulfurile cationilor grupei a-III-a analitice sunt uşor solubile în acizi minerali (HCl, HNO_3, etc.) cu excepţia sulfurilor de cobalt şi de nichel care se dizolvă în apă regală:

a) În *acizi neoxidanţi:*

$$MS + 2HCl = MCl_2 + H_2S$$

b) În *acizi oxidanţi*:

$$MS + 2HNO_3 = M(NO_3)_2 + H_2S$$
$$3H_2S + 2HNO_3 = 3S + 2NO + 4H_2O$$

$$3MS + 8HNO_3 = 3M(NO_3)_2 + 3S + 2NO + 4H_2O$$

c) În *apă regală* (amestec de HCl şi HNO_3 concentrat în raport de 3:1) sau în amestec *HCl-*$KClO_3$, *HCl-*H_2O_2 sunt solubile toate sulfurile, inclusiv cele de cobalt şi de nichel:

$$3MS + 6HCl + 2HNO_3 = 3NiCl_2 + 2NO + 3S + 4H_2O$$
$$3MS + 6HCl + KClO_3 = 3NiCl_2 + KCl + 3S + 3H_2O$$
$$MS + 2HCl + H_2O_2 = NiCl_2 + S + 2H_2O$$

3.4.3.2. Dizolvarea hidroxizilor

Ionii de Al^{3+}, Zn^{2+} şi Cr^{3+} formează hidroxizi cu caracter amfoter. Astfel, ei sunt solubili atât în mediu bazic formând aluminaţi, zincaţi şi cromiţi:

$$M(OH)_2 + 2HO^- = MO_2^{2-} + 2H_2O$$
$$M(OH)_3 + HO^- = MO_2^- + 2H_2O$$

cât şi în mediu acid:

$$M(OH)_n + nH^+ = M^{n+} + nH_2O$$

Ionii de Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+} şi de Ni^{2+} formează hidroxizi cu caracter bazic pronunţat, insolubili în exces de reactiv, dar solubili în mediu acid:

$$M(OH)_n + nHCl = MCl_n + nH_2O$$

În mediu bazic şi în prezenţa oxidanţilor (H_2O_2, Br_2, $K_2S_2O_8$) ionii de Cr^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+} şi Ni^{2+} se oxidează uşor la CrO_4^{2-}, $Fe(OH)_3$, H_2MnO_3, $Co(OH)_3$ şi $Ni(OH)_3$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.4.4. Reacţii de identificare ale cationilor din grupa a-III-a analitică

În tabelele 8.1-8.8 sunt prezentaţi reactivii mai importanţi şi reacţiile lor cu ionii metalici din grupa a-III-a analitică.

Datorită faptului că majoritatea reactivilor prezintă o selectivitate redusă, în subcapitolul 3.4.5 se prezintă o variantă de separare a ionilor până în faza în care ei se pot identifica cu reactivii caracteristici, iar în subcapitolul 3.4.6 se indică modul de efectuare practică a analizei unui amestec de cationi din grupele I-III analitice.

Se recomandă ca rezultatele obţinute să fie confruntate cu cele de la identificarea ionilor în prezenţă.

În apă, atât sulfurile cât şi hidroxizii cationilor din grupa a-III-a analitică sunt greu solubili aşa cum rezultă din produsele de solubilitate, prezentate în tabelul 7.

Tabel 7

Produsele de solubilitate ale sulfurilor şi hidroxizilor cationilor din grupa a-III-a analitică

Sulfura	P_s	*Hidroxidul*	P_s
ZnS	$8 \cdot 10^{-26}$	$Zn(OH)_2$	$5 \cdot 10^{-17}$
FeS	$1 \cdot 10^{-19}$	$Fe(OH)_2$	$5 \cdot 10^{-16}$
Fe_2S_3	$1 \cdot 10^{-88}$	$Fe(OH)_3$	$4 \cdot 10^{-38}$
MnS	$7 \cdot 10^{-16}$	$Mn(OH)_2$	$7 \cdot 10^{-15}$
CoS_α	$7 \cdot 10^{-23}$	$Co(OH)_2$	$3 \cdot 10^{-16}$
CoS_β	$2 \cdot 10^{-27}$	$Ni(OH)_2$	$3 \cdot 10^{-17}$
NiS_α	$3 \cdot 10^{-21}$	$Cr(OH)_3$	$7 \cdot 10^{-31}$
NiS_β	$1 \cdot 10^{-24}$	$Al(OH)_3$	$2 \cdot 10^{-33}$

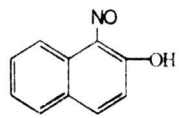
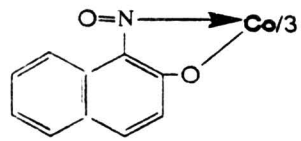
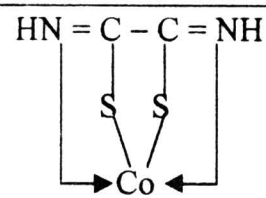
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel 8.1.

Reacţii de identificare ale ionului de Co^{2+}

Reactivul (1)	*Mediul de lucru* (2)	*Reacţia analitică* (3)	*Observaţii* (4)
NH_3	• pH=8–9	$Co^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O = 2NH_4^+ + Co(OH)_2$ precipitat roşu $Co(OH)_2 + 6NH_{3(exces)} \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+} + 2HO^-$ complex solubil roşu	• în exces de NH_3 şi în prezenţă de NH_4Cl se obţine $[Co(NH_3)_6]^{2+}$
KOH (NaOH)	• slab bazic (pH=8–9)	$Co^{2+} + 2HO^- = Co(OH)_2$ precipitat roşu $2Co(OH)_2 + ½\ O_2 + H_2O = 2Co(OH)_3$ precipitat brun $2Co(OH)_2 + H_2O_2 = 2Co(OH)_3$ precipitat brun	• în prezenţa aerului sau în mediu puternic bazic şi în prezenţă de H_2O_2 sau Br_2 se obţine $Co(OH)_3$
$(NH_4)_2S$	• NH_3–NH_4Cl (pH=8–9)	$Co^{2+} + (NH_4)_2S = CoS + 2NH_4^+$ precipitat negru	• CoS este insolubilă în acizi minerali, dar solubilă în amestecuri de acizi (apă regală) şi în amestec HCl–$KClO_3$, HCl–H_2O_2
KCN	• neutru şi slab bazic	$Co^{2+} + 2CN^- = Co(CN)_2$ precipitat roz $Co(CN)_2 + 4CN^- = [Co(CN)_6]^{4-}$ complex solubil brun $2[Co(CN)_6]^{4-} + Br_2 = 2[Co(CN)_6]^{3-} + 2Br^-$	• în exces de reactiv se obţine o combinaţie complexă solubilă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(1)	(2)	(3)	(4)
KSCN sulfocianura de potasiu	• slab acid (pH=4–7)	$Co^{2+} + 4KSCN = K_2[Co(SCN)_4] + 2K^+$ complex albastru solubil	• complexul este stabil în acetonă sau în amestec de alcool amilic şi eter • ionul de Fe^{3+} interferă (se poate masca cu F^-, acid oxalic, etc.)
$K_2[Hg(SCN)_4]$ tetrarodanomercuriatul de potasiu	• neutru	$Co^{2+} + K_2[Hg(SCN)_4] = Co[Hg(SCN)_4] + 2K^+$ complex albastru greu solubil	• reacţia se efectuează pe lamelă de microscop • interferă: Zn^{2+} (precipitat alb), Fe^{3+} (se poate masca cu F^-, acid oxalic, etc.
 α–nitrozo–β–naftolul (reactivul lui Ilinski)	• CH_3COOH	 precipitat roşu	• iniţial are loc oxidarea Co^{2+} la Co^{3+} • interferă: Fe^{3+}, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+} • precipitatul este greu solubil în acizi minerali, în mediu alcalin şi stabil în prezenţa oxidanţilor şi a reducătorilor
 acid rubeanic	• neutru	 complex galben–brun (greu solubil)	• interferă: Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} • reacţia se efectuează pe hârtie de filtru

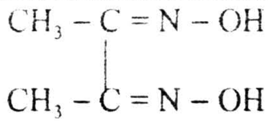
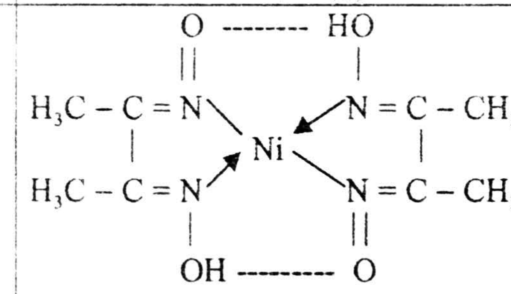
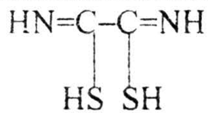
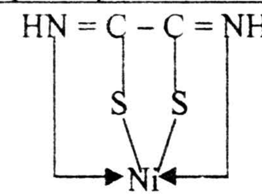
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel 8.2.

Reacţii de identificare ale ionului de Ni^{2+}

Reactivul (1)	*Mediul de lucru* (2)	*Reacţia analitică* (3)	*Observaţii* (4)
NH_3	• pH=8–9	$Ni^{2+} + 2NH_3 + 2H_2O = ?NH_4^+ + Ni(OH)_2$ precipitat verde $Ni(OH)_2 + 6NH_{3(exces)} \rightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 2HO^-$	• în exces de NH_3 şi în prezenţă de NH_4Cl se obţine o combinaţie complexă solubilă, slab albastră, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$
KOH (NaOH)	• slab bazic (pH=8–9)	$Ni^{2+} + 2HO^- = Ni(OH)_2$ precipitat verde $2Ni(OH)_2 + Br_2 + 2HO^- = 2Ni(OH)_3 + 2Br^-$ precipitat negru	• în mediu puternic bazic şi în prezenţă de H_2O_2 sau Br_2 se obţine $Ni(OH)_3$
$(NH_4)_2S$	• NH_3–NH_4Cl (pH=8–9)	$Ni^{2+} + (NH_4)_2S = NiS + 2NH_4^+$ precipitat negru	• NiS nu este solubilă în acizi minerali, dar este solubilă în amestecuri de acizi (apă regală) şi în amestec HCl–$KClO_3$, HCl–H_2O_2
$K_4[Fe(CN)_6]$	• neutru	$2Ni^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} = Ni_2[Fe(CN)_6]$ precipitat verde–gălbui	• precipitatul este insolubil în acizi, dar solubil în NH_3 concentrat
KCN	• neutru	$Ni^{2+} + 2CN^- = Ni(CN)_2$ precipitat verde–gălbui $Ni(CN)_2 + 2CN^-_{(exces)} = [Ni(CN)_4]^{2-}$ complex solubil galben $2[Ni(CN)_4]^{2-} + Br_2 = 2[Ni(CN)_4]^- + 2Br^-$ $[Ni(CN)_4]^- + 3HO^- = Ni(OH)_3 + 4CN^-$ precipitat negru	• cianurile complexe de Co^{3+} sunt mai stabile decât cele de Ni^{3+} • în mediu puternic alcalin, complexul $[Ni(CN)_4]^-$ se descompune în $Ni(OH)_3$ (precipitat negru) – această reacţie se utilizează pentru separarea Ni^{2+} de Co^{2+}

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(1)	(2)	(3)	(4)
 dimetilglioxima (DMG) (reactivul lui Ciugaev)	• NH_3	 precipitat roșu–mătăsos	• interferă Fe^{2+} (pentru a elimina interferența Fe^{2+}, acesta se oxidează la Fe^{3+}, care se maschează cu F^-, $C_2O_4^{2-}$ sau $C_4H_4O_6^{2-}$. • complexul $Ni(DMG)_2$ este stabil și datorită legăturilor de hidrogen intermoleculare care se formează.
 acid rubeanic	• neutru	 precipitat albastru–violet	• interferă: Co^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+} • precipitatul este greu solubil în acizi minerali și în amoniac • reacția se efectuează pe hârtie de filtru

Tabel 8.3.

Reacții de identificare ale ionilor Mn^{2+} și MnO_4^-

Reactivul (1)	*Mediul de lucru* (2)	*Reacția analitică* (3)	*Observații* (4)
NH_3	• pH=8-9	$Mn^{2+} + 2NH_4OH = Mn(OH)_2 + 2NH_4^+$ precipitat alb $Mn(OH)_2 + ½ O_2 = H_2MnO_3$ precipitat brun	• în prezență de NH_4Cl ionul de mangan rămâne în soluție sub formă de Mn^{2+} • în prezența O_2 dizolvat în apă se obține H_2MnO_3

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(1)	(2)	(3)	(4)
$(NH_4)_2S$	•NH_3-NH_4Cl (pH=8-9)	$Mn^{2+} + (NH_4)_2S = MnS + 2NH_4^+$ precipitat roz	• MnS este solubilă în acizi minerali
KOH (NaOH)	• slab bazic (pH=8-9)	$Mn^{2+} + 2HO^- = Mn(OH)_2$ precipitat alb $Mn^{2+} + 2HO^- + ½\ O_2 = H_2MnO_3$ precipitat brun	• precipitatul este solubil în acizi diluaţi şi săruri de amoniu
H_2O_2	• KOH	$Mn^{2+} + H_2O_2 + 2HO^- = H_2MnO_3 + H_2O$ precipitat brun	• O_2 din apă oxidează $Mn(OH)_2$ la H_2MnO_3 • precipitatul este insolubil în acizi diluaţi
Br_2	• KOH	$Mn^{2+} + Br_2 + 4HO^- = H_2MnO_3 + 2Br^- + H_2O$ precipitat brun $2Mn^{2+} + 16HO^- + 5Br_2 = 2MnO_4^- + 10Br^- + 8H_2O$ violet	• în prezenţa catalizatorilor Cu^{2+} sau Ag^+ şi la fierbere se obţine $KMnO_4$ (violet)
$K_2S_2O_8$ persulfat de potasiu	• neutru	$Mn^{2+} + S_2O_8^{2-} + 3H_2O = H_2MnO_3 + 2SO_4^{2-} + 4H^+$ precipitat brun $2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O = 2HMnO_4 + 10SO_4^{2-} + 14H^+$ compus solubil violet	• la fierbere şi în prezenţa unui catalizator (Cu^{2+}, $AgNO_3$) se obţine $HMnO_4$
PbO_2 (solid)	•HNO_3 concentrat	$2Mn^{2+} + 5PbO_2 + 6H^+ = 2HMnO_4 + 5Pb^{2+} + 2H_2O$ compus solubil violet	• reacţia este foarte sensibilă şi are loc la fierbere • deranjează anionii halogenură
Na_2CO_3+ KNO_3 (amestec solid)	•KOH (NaOH) (solid)	$Mn^{2+} + 2Na_2CO_3 + 2KNO_3 = Na_2MnO_4 + 2KNO_2 + 2Na^+ + 2CO_2$ compus solubil verde $3MnO_4^{2-} + 2H_2O = 2MnO_4^- + MnO_2\downarrow + 4HO^-$ verde violet brun	• reacţia se efectuează pe cale uscată • are loc oxidarea Mn(II) (roz) la Mn(VI) (verde) • în mediu de CH_3COOH se obţine un amestec de MnO_2 şi de MnO_4^- (soluţia se colorează în violet)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

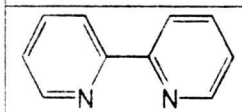
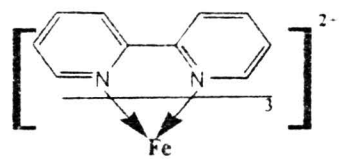
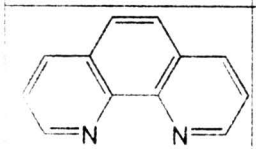
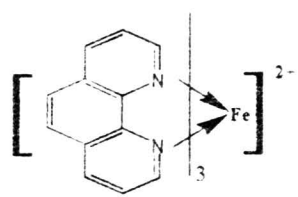
$FeSO_4$	• H_2SO_4	$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^- = Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$	• are loc reducerea Mn(VII) (violet) la Mn(II) (roz)
$H_2C_2O_4$	• H_2SO_4	$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^- = 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$	• are loc reducerea Mn(VII) (violet) la Mn(II) (roz)
KI	• H_2SO_4	$2MnO_4^- + 10I^- + 16H^- = 2Mn^{2+} + 5I_2 + 8H_2O$ $I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$	• I_2 se pune în evidenţă prin extracţie în CCl_4 (stratul organic se colorează în violet) sau cu amidon (albastru) • în prezenţă de $S_2O_3^{2-}$ culoarea roşcată a I_2 dispare, deoarece se formează I^- (incolor)

Tabel 8.4.

Reacţii de identificare ale ionului de Fe^{2+}

Reactivul *(1)*	*Mediul de lucru* *(2)*	*Reacţia analitică* *(3)*	*Observaţii* *(4)*
NH_3	• pH=8-9	$Fe^{2+} + 2NH_4OH = Fe(OH)_2 + 2NH_4^+$ precipitat alb-verzui	• precipitarea nu este completă
KOH (NaOH)	• slab bazic (pH=8-9)	$Fe^{2+} + 2HO^- = Fe(OH)_2$ precipitat alb-verzui	• în mediu puternic bazic şi în prezenţă de oxidanţi se obţine $Fe(OH)_3$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

		$2Fe(OH)_2 + H_2O_2 + 2HO^- = 2Fe(OH)_3 + 2H_2O$	
$(NH_4)_2S$	• NH_3-NH_4Cl (pH=8-9)	$Fe^{2+} + (NH_4)_2S = FeS + 2NH_4^+$ precipitat negru	• precipitatul este solubil în acizi minerali şi chiar în CH_3COOH
$K_3[Fe(CN)_6]$ fericianură de potasiu	• neutru sau slab acid	$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} = Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ precipitat albastru	• precipitatul se numeşte "albastru de Turnbull" • reacţia este selectivă
 α,α'-dipiridil (α,α'-dipy)	• neutru sau slab acid	 complex solubil, roşu	• combinaţie complexă solubilă, roşie • reacţia este sensibilă şi selectivă
 o-fenantrolină (o-phen)	• neutru sau slab acid	 complex solubil, roşu	• combinaţie complexă solubilă, roşie • reacţia este sensibilă şi selectivă

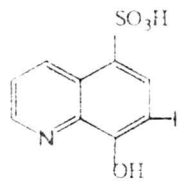
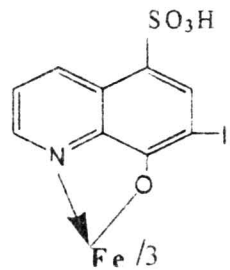
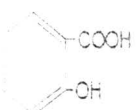
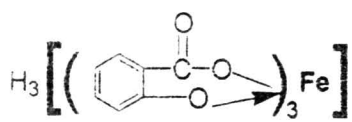
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel 8.5.

Reacţii de identificare ale ionului de Fe^{3+}

Reactivul (1)	*Mediul de lucru* (2)	*Reacţia analitică* (3)	*Observaţii* (4)
NH_3	• pH=8-9	$Fe^{3+} + 3\ NH_4OH = Fe(OH)_3 + 3NH_4^+$ precipitat roşcat	• sărurile de amoniu favorizează coagularea precipitatului
KOH (NaOH)	• slab bazic (pH=8-9)	$Fe^{3+} + 3HO^- = Fe(OH)_3$ precipitat roşcat	• în prezenţa de F^-, acid tartric, EDTA nu va precipita $Fe(OH)_3$ (cantitativ)
$(NH_4)_2S$	•NH_3-NH_4Cl (pH=8-9)	$2Fe^{3+} + 3(NH_4)_2S = Fe_2S_3 + 6NH_4^+$ precipitat negru $Fe_2S_3 + 4HCl = 2FeCl_2 + 3S + 2H_2S$	• precipitatul este solubil în acizi minerali • Fe^{3+} este redus la Fe^{2+} de către H_2S
$K_4[Fe(CN)_6]$ ferocianură de potasiu	• neutru sau slab acid	$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ precipitat albastru	• precipitatul se numeşte "albastru de Berlin" • precipitatul este greu solubil în HCl diluat • reacţia este selectivă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

KSCN	• neutru	$Fe^{3+} + 3SCN^- = Fe(SCN)_3$ complex solubil roşu-sânge $Fe(SCN)_3 + 2PO_4^{3-} = [Fe(PO_4)_2]^{3-} + 3SCN^-$ roşu solubil incolor	• se formează o serie de complecşi de tipul $[Fe(SCN)_x]^{(3-x)}$ (x=1÷6), în funcţie de cantitatea de reactiv adăugată • complecşii se extrag uşor în eter etilic sau alcool izoamilic • anionii F^-, $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-}, maschează ionul de Fe^{3+}
 Feronă	• neutru sau slab acid	 complex solubil, verde	• se obţine un complex intern • reacţia este sensibilă şi selectivă
 Acid salicilic	• pH=9	 complex solubil, galben	• se formează complecşi solubili şi coloraţi, în care raportul de combinare Fe^{3+} : R depinde de aciditatea mediului de reacţie

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel 8.6.

*Reacţii de identificare ale ionilor Cr^{3+}, CrO_4^{2-} şi $Cr_2O_7^{2-}$ **

Reactivul (1)	*Mediul de lucru* (2)	*Reacţia analitică* (3)	*Observaţii* (4)
NH_3	• pH=8-9	$Cr^{3+} + 3NH_4OH = Cr(OH)_3 + 3NH_4^+$ precipitat verde-cenuşiu $Cr^{3+} + 6NH_3 = [Cr(NH_3)_6]^{3+}$ violet	• compus cu caracter amfoter • în prezenţa NH_4Cl se formează $CrCl_3 \cdot 6NH_3$ (violet) (prin diluare cu apă şi prin fierberea soluţiei reprecipită $Cr(OH)_3$)
$(NH_4)_2S$	• NH_3-NH_4Cl (pH=8-9)	$2Cr^{3+} + 3S^{2-} + 6H_2O = 2Cr(OH)_3 + 3H_2S$ precipitat verde-cenuşiu	• în soluţii diluate se formează o soluţie coloidală, dar prin adăugare de NH_4Cl şi prin fierbere se formează precipitat ($Cr(OH)_3$)
KOH (NaOH)	• slab bazic (pH=8-9)	$Cr^{3+} + 3HO^- = Cr(OH)_3$ precipitat verde-cenuşiu $Cr(OH)_3 + 3HO^- = [Cr(OH)_4]^-$ complex solubil	• în mediu puternic bazic se obţine $[Cr(OH)_4]^-$
H_2O_2	• KOH	$2Cr^{3+} + 10HO^- + 3H_2O_2 \xrightarrow{t^0C} 2CrO_4^{2-} + 8H_2O$ compus solubil galben	• H_2O_2 funcţionează ca oxidant în mediu bazic ($O_2^{2-} \xrightarrow{+2e^-} 2O^{2-}$)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$K_2S_2O_8$	• H_2SO_4 (diluat)	$2Cr^{3+} + 3S_2O_8^{2-} + 7H_2O = Cr_2O_7^{2-} + 6SO_4^{2-} + 14H^+$ compus solubil portocaliu	• se utilizează drept catalizator $AgNO_3$
Na_2CO_3 + KNO_3 (amestec solid)		$2Cr^{3+} + 5Na_2CO_3 + 3NaNO_3 = 2Na_2CrO_4 + 5CO_2 + 3NaNO_2 + 6Na^+$ compus solubil galben	• reacţia se efectuează pe cale uscată (într-un creuzet de porţelan) • interferă: Mn^{2+}, Fe^{3+}
H_2O_2	• H_2SO_4 (diluat) • eter etilic	$CrO_4^{2-} + 2H_2O_2 + 2H^+ = CrO_5 + 3H_2O$ albastru (stabil în eter etilic) $4CrO_5 + 12H^+ = 4Cr^{3+} + 6H_2O + 7O_2$ albastru verde	• peroxidul de crom este stabil în eter etilic (vezi efectuarea practică a reacţiei 3.4.7) • coloraţia dispare în timp
$Pb(NO_3)_2$	• neutru sau slab acetic	$CrO_4^{2-} + Pb(NO_3)_2 = PbCrO_4 + 2NO_3^-$ precipitat galben	• reacţia se utilizează şi pentru identificarea ionului de Pb^{2+}
$AgNO_3$	• neutru sau slab acetic	$CrO_4^{2-} + 2AgNO_3 = Ag_2CrO_4 + 2NO_3^-$ precipitat roşu-caramiziu	• reacţia se utilizează şi pentru identificarea ionului de Ag^+ • precipitatul este insolubil în acid acetic, dar este solubil în acid azotic şi în amoniac
$BaCl_2$	• CH_3COOH-CH_3COONa		• reacţia se utilizează şi pentru identificarea ionului de Ba^{2+}

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$Bi(NO_3)_2$	• **neutru**	$Cr_2O_7^{2-} + 2Bi^{3+} + 2H_2O = (BiO)_2Cr_2O_7 + 4H^+$ precipitat portocaliu	• . **reacţia se utilizează şi pentru identificarea ionului de** Bi^{3+}
$FeSO_4$	• H_2SO_4	$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$ compus solubil verde	• are loc reducerea $Cr_2O_7^{2-}$ (portocaliu) la Cr(III) (verde)
KI	•H_2SO_4 dil.	$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ = 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$ $I_2 + Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$	• I_2 se pune în evidenţă prin extracţie în CCl_4 (stratul organic se colorează în violet) sau cu amidon (albastru) .
H_2O_2	• H_2SO_4	$Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ + 3H_2O_2 = 2Cr^{3+} + 7H_2O + 3O_2$ portocaliu verde	• H_2O_2 funcţionează ca reducător în mediu acid ($O_2^{2-} \xrightarrow{2e^-} 2O_2$) • soluţia îşi schimbă culoarea: portocaliu –albastru – verde

* Reacţiile de identificare ale ionilor de CrO_4^{2-} şi $Cr_2O_7^{2-}$ sunt comune deoarece ei, în soluţie, se pot transforma unul în altul, în funcţie de pH-ul mediului de reacţie, conform echilibrului:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \Leftrightarrow 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$

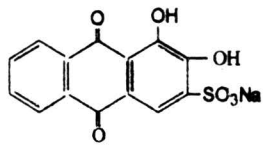
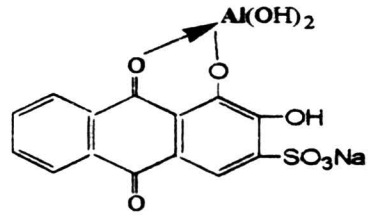
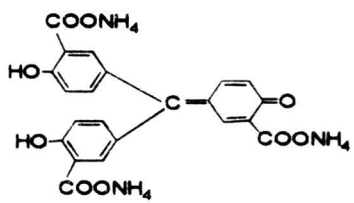
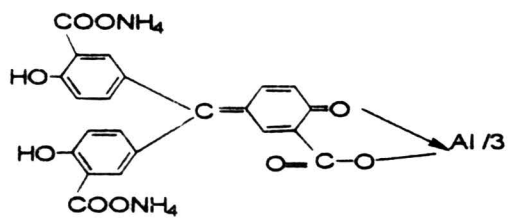
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel 8.7.

Reacţii de identificare ale ionului de Al^{3+}

Reactivul (1)	*Mediul de lucru* (2)	*Reacţia analitică* (3)	*Observaţii* (4)
NH_3	• pH=8-9	$Al^{3+} + 3NH_4OH = Al(OH)_3 + 3NH_4^+$ precipitat alb gelatinos	• precipitatul este solubil în exces de reactiv
KOH (NaOH)	• slab bazic (pH=8-9)	$Al^{3+} + 3HO^- = Al(OH)_3$ precipitat alb gelatinos $Al(OH)_3 + HO^- = [Al(OH)_4]^-$ complex solubil incolor $Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$	• $Al(OH)_3$ are caracter amfoter • solubil în exces de reactiv şi în acizi
$(NH_4)_2S$	•NH_3-NH_4Cl (pH=8-9)	$6NH_4^+ + 3S^{2-} + 6H_2O = 6NH_4OH + 3H_2S$ $6NH_4OH + 2Al^{3+} = 2Al(OH)_3 + 6NH_4^+$ precipitat alb	• Al_2S_3 se obţine doar pe cale uscată, prin reacţia directă a sulfului cu Al metalic) • în soluţie apoasă hidrolizează

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$Co(NO_3)_2$	• bazic	$AlO + CoO \xrightarrow{\text{topire}} Co(AlO_2)_2$ precipitat albastru	• reacţia se efectuează într-un creuzet de porţelan • reacţia este selectivă, dar nu este sensibilă • compusul obţinut se numeşte "albastru lui Thénard"
 Alizarina S (1,2-dioxi-antrachinon-3-sulfonatul de sodiu	• NH_3	 complex roşu	• reacţia se efectuează pe hârtie de filtru • hârtia care conţine o picătură de soluţie de analizat şi reactivul se ţine deasupra sticlei cu NH_3 conc. , apoi se adaugă 2-3 picături de CH_3COOH dil.
 Aluminonă (sarea de amoniu a acidului aurintricarboxilic)	• pH≈7 (CH_3COONH_4)	 complex solubil, roşu	• reacţia se efectuează pe hârtie de filtru

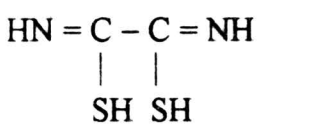
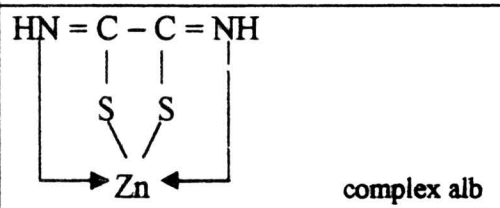
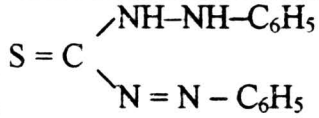
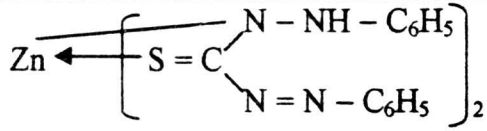
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel 8.8.

Reacții de identificare ale ionului Zn^{2+}

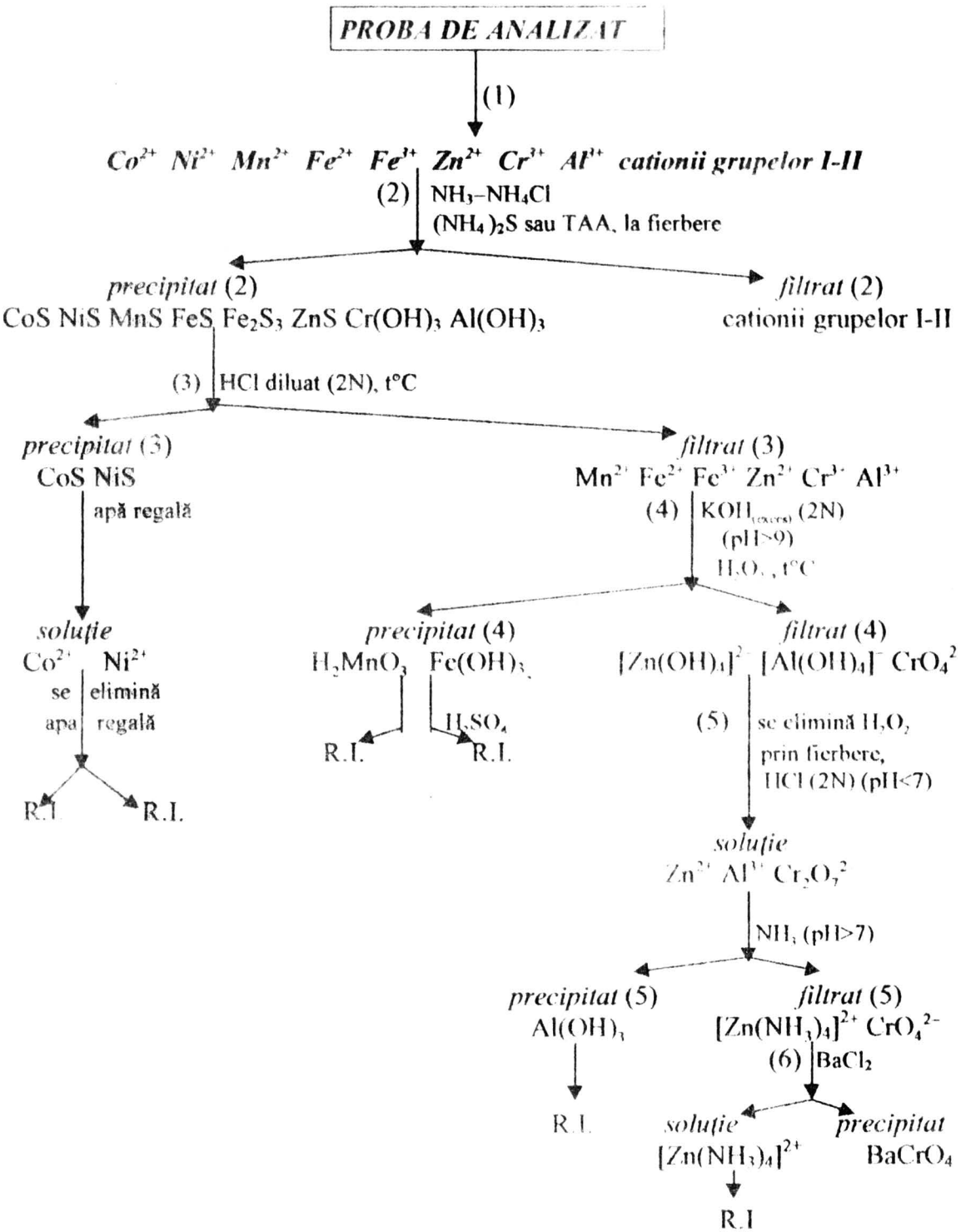
Reactivul (1)	*Mediul de lucru* (2)	*Reacția analitică* (3)	*Observații* (4)
NH_3	• pH=8-9	$Zn^{2+} + 2NH_4OH = Zn(OH)_2 + 2NH_4^+$ precipitat alb (gelatinos) $Zn(OH)_2 + 2NH_3 + 2NH_4^+ = [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2H_2O$ complex solubil incolor	• compusul are caracter amfoter. • în exces de NH_3 și în prezență de NH_4Cl se formează $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$
KOH (NaOH)	• slab bazic (pH=8-9)	$Zn^{2+} + 2HO^- = Zn(OH)_2$ $Zn(OH)_2 + 2HO^- = [Zn(OH)_4]^{2-}$ complex solubil incolor	• în exces de reactiv se obține $[Zn(OH)_4]^{2-}$
$(NH_4)_2S$	• NH_3-NH_4Cl (pH=8-9)	$Zn^{2+} + (NH_4)_2S = ZnS + 2NH_4^+$ precipitat alb	• ZnS se dizolvă în acizi minerali, dar nu se dizolvă în CH COOH și în hidroxid alcalin.
$K_2[Hg(SCN)_4]$ tetrarodanomercuriatul de potasiu	• neutru	$Zn^{2+} + K_2[Hg(SCN)_4] = Zn[Hg(SCN)_4] + 2K^+$ complex alb, cristalin greu solubil	• interferă: Co^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+} • reacția se efectuează pe lamelă de microscop

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$Co(NO_3)_2$ (soluţie foarte diluată)	• bazic	$ZnO + CoO \xrightarrow{\text{topire}} CoZnO_2$ precipitat verde	• reacţia se efectuează pe hârtie de filtru sau într-un creuzet de porţelan* • compusul obţinut se numeşte "verdele lui Riemann"
 Acid rubeanic	•CH_3COONa	 complex alb (greu solubil)	• interferă: Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} • se formează un complex intern
 Ditizonă (Dtz)	• neutru	 complex roşu-purpuriu	• complexul se extrage în CCl_4 prin agitarea puternică a soluţiei Zn^{2+}-Dtz

* Reacţia se efectuează astfel: Într-un creuzet de porţelan (curat şi uscat) se adaugă câteva picături din soluţia de Zn^{2+}, 1–2 picături de soluţie de NH_3 diluat şi 1–2 picături soluţie foarte diluată de azotat de cobalt. Se încălzeşte uşor până la uscare şi apoi puternic.
Culoarea verde a compusului rezultat poate fi mascată de culorile altor substanţe prezente în proba de analizat.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Etapa 1. Dizolvarea probei de analizat. Într-un pahar Berzelius de 50mL se adaugă 0,1-0,2g probă de analizat şi aproximativ 5-10mL apă distilată (o microeprubetă).
Dacă prin agitare proba nu se dizolvă, la rece şi nici la cald, se adaugă câteva picături de HCl diluat (sau chiar concentrat) şi se încălzeşte la fierbere.

Etapa 2. Separarea cationilor din grupa a-III-a analitică de cationii grupelor I şi II analitice. Soluţiei (1) i se adaugă NH_3 (2N), până la miros slab şi apoi soluţie de NH_4Cl (2N) până la obţinerea unui pH=8-9. În continuare se adaugă *exces* de soluţie de $(NH_4)_2S$ sau de tioacetamidă (TAA) 2% (≈5-10mL) şi se încălzeşte la fierbere. În urma reacţiilor care intervin se obţin sulfuri sau hidroxizi greu solubili.

$$M^{2+}+(NH_4)_2S \rightarrow MS+2NH_4^+ \qquad (M^{2+}=Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+})$$
$$M^{3+}+3NH_3+3H_2O \rightarrow M(OH)_3+3NH_4^+ \qquad (M^{3+}=Al^{3+}, Cr^{3+})$$

Se filtrează precipitatul (2), iar în filtratul (2) se găsesc cationii grupelor II-I care se prelucrează conform celor prezentate la grupa a-II-a analitică şi respectiv la grupa I analitică.

Etapa 3. Separarea sulfurilor de cobalt şi de nichel de ceilalţi compuşi. Separarea are la bază dizolvarea selectivă a precipitatului (2) format din sulfuri şi hidroxizi în HCl (2N) Peste precipitatul de pe hârtia de filtru (aflată pe pâlnia de filtrare) se adaugă HCl (2N) circa 5-10mL. Cu ajutorul unei baghete de sticlă se antrenează precipitatul în soluţia de acid şi apoi se perforează hârtia de filtru. Soluţia cu precipitat se prinde într-un pahar curat, se încălzeşte uşor şi se agită pentru dizolvarea selectivă a sulfurilor: MnS, ZnS, FeS, Fe_2S_3 şi a hidroxizilor: $Al(OH)_3$ şi $Cr(OH)_3$:

$$MS+2HCl=MCl_2+H_2S\uparrow$$
$$M(OH)_3+3HCl=MCl_3+3H_2O$$

Sulfurile de cobalt şi de nichel nu se dizolvă. Se filtrează şi se spală precipitatul cu apă distilată. *Pe hârtia de filtru rămân CoS şi NiS* (precipitatul 3) , *iar în filtrat* se găsesc *ionii* Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+} *şi* Cr^{3+} *în soluţie acidă* (filtratul 3) .

Identificarea ionilor de Co^{2+} *şi de* Ni^{2+} *în prezenţă din precipitatul (3).*
Precipitatul (3) de sulfuri (NiS şi CoS) aflat pe hârtia de filtru este tratat cu 5-6mL apă regală. Soluţia rezultată este prinsă într-un vas curat. Se spală hârtia cu încă 5-6mL apă distilată şi se prinde filtratul în acelaşi vas. Identificarea ionilor se poate face în două moduri:

a) După îndepărtarea apei regale prin evaporare. Această metodă este foarte nocivă datorită gazelor rezultate la evaporarea apei regale. Totuşi dacă se evaporă cantităţi foarte mici de soluţie (de exemplu, 1-3 picături de soluţie pe lamela de microscop) se pot obţine rezultate bune şi într-un timp relativ scurt.
Astfel, pe o lamelă de microscop se adaugă 1-3 picături din soluţia de analizat. Se evaporă, cu atenţie, până la uscare (fără calcinare). Peste reziduul rezultat se adaugă 1-3 picături de $K_2[Hg(SCN)_4]$. Apariţia unui precipitat cristalin, albastru este un indiciu al prezenţei ionului de Co^{2+}.
Pentru identificarea ionului de nichel se procedează la fel, cu deosebirea că se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

folosește drept reactiv dimetilglioxima și o picătură de soluție de NH_3 (2N), când se obține un precipitat roșu mătăsos.

b) După neutralizarea apei regale cu ajutorul carbonatului de sodiu solid. Soluției ce conține apa regală i se adaugă cu grijă Na_2CO_3 solid până nu se mai produce efervescență. Dacă la această prelucrare apare un precipitat el se dizolvă cu CH_3COOH (2N). Din soluția neutralizată se iau probe în eprubetă sau pe lamela de microscop și se efectuează reacții de identificare pentru ionul de Co^{2+} și Ni^{2+}.

Etapa 4. Separarea ionilor de Fe^{2+}, Fe^{3+} și Mn^{2+} de ionii Al^{3+}, Cr^{3+} și Zn^{2+}. Filtratului acid (3) i se adaugă, cu atenție, KOH sau NaOH (2N) *în exces* (până la mediu puternic bazic, pH>9) și 1-2mL H_2O_2 3%. Se încălzește la fierbere. Ionii de mangan și de fier precipită sub formă de H_2MnO_3 și respectiv $Fe(OH)_3$:

$$Mn^{2+} + 2HO^- + H_2O_2 = H_2MnO_3 + H_2O$$
$$2Fe^{2+} + 4HO^- + H_2O_2 = 2Fe(OH)_3$$
$$Fe^{3+} + 3HO^- = Fe(OH)_3$$

Ionii de Zn^{2+} și de Al^{3+} formează complecși solubili:

$$Zn^{2+} + 4HO^- = [Zn(OH)_4]^{2-}$$
$$Al^{3+} + 4HO^- = [Al(OH)_4]^-$$

în timp ce ionul de Cr^{3+} se oxidează la cromat solubil, soluția colorându-se în galben:

$$2Cr^{3+} + 6HO^- + 3H_2O_2 = CrO_4^{2-} + 6H_2O$$

Se filtrează precipitatul care conține H_2MnO_3 și $Fe(OH)_3$ (4), iar în filtratul (4) se găsesc ionii de zinc, aluminiu și crom sub formă de anioni: zincat, aluminat și cromat.

Identificarea ionilor de Mn^{2+} și de Fe^{3+} din precipitatul (4) în prezență.

a) *Identificarea ionului de Fe^{3+}.* Într-o eprubetă se ia o parte din precipitatul (4) ce conține H_2MnO_3 și $Fe(OH)_3$ peste care se adaugă 3-4mL H_2SO_4 (2N) și se încălzește. Cu soluția obținută se efectuează reacții pentru ionul de Fe^{3+} cu reactivii cunoscuți (KSCN, $K_4[Fe(CN)_6]$, ferona, etc.)

b) *Identificarea ionului de Mn^{2+}* se face prin oxidarea H_2MnO_3 la MnO_4^- cu PbO_2 în mediu de HNO_3 concentrat procedând astfel: într-o eprubetă curată se introduce o porțiune foarte mică din precipitatul (4), o cantitate mică de PbO_2 (solid) și 1-2mL HNO_3 concentrat și se încălzește ușor la fierbere. După depunerea precipitatului, dacă soluția este de culoare violetă este un indiciu că proba de analizat conține și ionul de Mn^{2+}.

Identificarea ionului de mangan se poate face și prin oxidarea, în continuare, a H_2MnO_3 la MnO_4^- cu persulfat de amoniu în prezența ionilor de Cu^{2+} sau Ag^+ (catalizatori). Astfel, peste precipitat se adaugă câteva picături de H_2SO_4 diluat, $(NH_4)_2S_2O_8$, 2-3 picături de soluție de $AgNO_3$ și se fierbe. Are loc reacția:

$$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O = 2HMnO_4 + 10SO_4^{2-} + 14H^+$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Etapa 5. Separarea ionului de Al^{3+} de ionii de Zn^{2+} şi CrO_4^{2-}. Dacă soluţia (filtratul (4)) este colorată în galben este un indiciu că proba conţine şi ioni de crom. În aceste condiţii este necesar să se elimine excesul de apă oxigenată pentru a evita reducerea ionului cromat la tratarea ulterioară a soluţiei cu acid mineral (HCl), conform reacţiei:

$$2CrO_4^{2-} + 3H_2O_2 + 16H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 11H_2O + 3[O]$$

Eliminarea excesului de H_2O_2 se face prin fierberea soluţiei (filtratului 4) timp de 5-10 minute. După eliminarea H_2O_2 se tratează soluţia cu HCl (2N) până la reacţie slab acidă (pH<7) când se descompun aluminatul şi zincatul:

$$[Al(OH)_4]^- + 4HCl \rightarrow AlCl_3 + 4H_2O + Cl^-$$
$$[Zn(OH)_4]^- + 4HCl \rightarrow ZnCl_2 + 4H_2O + 2Cl^-$$

iar ionul CrO_4^{2-} trece în ionul $Cr_2O_7^{2-}$.

În continuare se tratează soluţia acidă (limpede) cu soluţie de NH_3 [illegible] sub agitare, până la miros de amoniac (pH>7). În aceste condiţii pre[illegible] sub formă de $Al(OH)_3$, iar zincul şi cromul rămân în soluţie sub forma[illegible]e zinc, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, respectiv CrO_4^{2-} (galben). Se separă precipitatul (5) d[illegible]in filtrare, se dizolva în HCl (2N) şi se identifică ionul de Al^{3+}.

Etapa 6. Separarea ionului cromat de ion[illegible] zinc. Aceasta se poate realiza prin tratarea filtratului (5) cu soluţie de $BaCl_2$ în exces, când precipită $BaCrO_4$ care se separă prin filtrare. În filtrat rămâne ionul $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ care se identifică.

Observaţii:

a) S-a considerat că proba de analizat (amestec de săruri ale cationilor din grupele I-III analitice) este solubilă în apă sau în amestec apă-HCl. În aceste condiţii proba nu conţine $BaSO_4$ sau $SrSO_4$ şi nici oxizi greu solubili de tipul: Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3.

b) Proba de analizat nu trebuie să conţină anionii oxalat, tartrat şi fosfat, deoarece în condiţiile etapei 2 (mediu bazic, pH=8-9) ei formează:

- cu ionii Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+} şi Mg^{2+} oxalaţi (MC_2O_4), fosfaţi ($M_3(PO_4)_2$) sau [illegible] greu solubili care precipită în cadrul grupei a-III-a analitică;
- cu ionii grupei a-III-a analitice, în special Al^{3+}, Cr^{3+} şi Fe^{3+} complecşi anionici (oxalaţi, tartraţi, fosfaţi) foarte stabili. Din aceşti complecşi, cationii precipită mai greu cu reactivul de grupă.

Dacă sunt prezenţi, anionii organici se îndepărtează înaintea precipitării grupei a-III-a analitice prin calcinare (distrugerea acizilor organici), iar anionul fosfat prin precipitare cu $Bi(NO_3)_3$ în mediu de HNO_3, separându-se $BiPO_4$. Îndepărtarea anionilor se mai poate face şi prin schimb ionic.

c) Identificarea ionului de NH_4^+ se realizează din soluţia (1), cu reactivul Nessler, în sistem sau în afara sistemului, în prezenţa unui exces de KOH. Rolul hidroxidului alcalin este de a neutraliza soluţia acidă, a precipita ionii metalici ca hidroxizi şi a elibera NH_3 din sărurile lui).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Utilizând reactivii organici și anorganici caracteristici și asigurând condițiile optime de lucru, astfel ca o reacție să devină specifică, cationii din grupa a-III-a analtică se pot identifica și în prezență. Din soluția neutră sau slab acidă a substanței de analizat se iau porțiuni mici și se identifică fiecare ion.

Identificarea ionului de Ni^{2+}. Ionul de Ni^{2+} se poate identifica în prezența celorlalți cationi din grupa a-III-a analitică (mai puțin a ionului de fier (II)) cu ***dimetilglioximă în mediu amoniacal***, când se obține o combinație complexă internă, greu solubilă, de culoare roșu mătăsos. Pentru a identifica ionul de Ni^{2+} în prezența ionului de Fe^{2+}, cu dimetilglioximă în mediu amoniacal, trebuie ca în prealabil Fe^{2+} să se oxideze la Fe^{3+} cu HNO_3 diluat, la cald și apoi să se mascheze cu fluorură, tartrat, oxalat sau EDTA.

Identificarea ionului de Co^{2+}. Ionul de Co^{2+} se poate identifica în prezența celorlalți cationi cu ***KSCN*** (excepție face ionul de Fe^{3+}) – se formează, în mediu de acetonă sau de alcool amilic și eter o combinație complexă solubilă, de culoare albastră; și cu ***$K_2[Hg(SCN)_4]$***, reacția se efectuează pe lamelă de microscop obținându-se cristale albastre. Pentru a identifica ionul de Co^{2+} în prezența ionului de Fe^{3+} trebuie mai întâi să se mascheze ionul de Fe^{3+} cu fluorură, oxalat sau tartrat.

Identificarea ionului de Mn^{2+}. Ionul de Mn^{2+} se poate identifica în prezența celorlalți cationi prin oxidarea lui la anionul MnO_4^- (de culoare violet) cu ***PbO_2*** în mediu de ***HNO_3 concentrat***, la fierbere. Reacția poartă numele de reacția *Crum-Volhard* și este foarte sensibilă:

$$2MnSO_4 + 5PbO_2 + 6HNO_3 = 2HMnO_4 + 3Pb(NO_3)_2 + 2H_2O + 2PbSO_4$$

(1-2 picături soluție diluată) (solid) (conc.)

Prezența anionilor halogenură deranjează reacția, deoarece, în mediu acid, aceștia pot reduce ionul MnO_4^- format la MnO_2 sau chiar la Mn^{2+}.

De asemenea, ionul de Mn^{2+} se poate identifica în prezența celorlalți cationi, prin oxidare pe cale uscată la ionul de MnO_4^{2-} (de culoare verde) cu ***KNO_3 și Na_2CO_3*** în prezență de ***NaOH***.

Identificarea ionului de mangan se poate face și prin oxidarea, Mn^{2+} la MnO_4^- cu *persulfat de amoniu* în prezența ionilor de Cu^{2+} sau Ag^+ (catalizatori). Astfel, peste precipitat se adaugă câteva picături de H_2SO_4 diluat, $(NH_4)_2S_2O_8$, 2-3 picături de soluție de $AgNO_3$ și se fierbe:

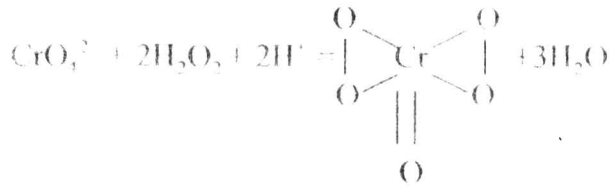
$$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O = 2HMnO_4 + 10SO_4^{2-} + 14H^+$$

Identificarea ionului de Cr^{3+}. Ionul de Cr^{3+} se poate identifica în prezența celorlalți cationi prin oxidarea sa la ionul de CrO_4^{2-} cu ***H_2O_2, Br_2, $K_2S_2O_8$,*** în mediu bazic și *la fierbere,* când ionii de fier, mangan, cobalt și nichel precipită (vezi tabelul 8.6.). Se filtrează precipitatul. Dacă filtratul este colorat în galben, acesta este un prim indiciu că proba conține ioni de crom.

O reacție specifică pentru identificarea ionului de CrO_4^{2-} este reacția cu ***H_2O_2 în mediu de eter etilic și H_2SO_4***, când se obține peroxidul de crom (CrO_5) de culoare albastră (stratul de eter se colorează în albastru) :

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

culoare albastră (stratul de eter se colorează în albastru) :



Reacţia se efectuează astfel: iniţial se oxidează ionul de Cr^{3+} la CrO_4^{2-} cu H_2O_2 în mediu de NaOH sau KOH (la cald). După răcire se adaugă câteva picături de H_2O_2, 3-4mL eter etilic şi H_2SO_4 diluat (până la reacţie acidă). Se agită imediat, pentru a extrage compusul colorat în eter etilic unde este stabil.

Identificarea ionului de Fe^{2+}. Ionul de Fe^{2+} se poate identifica cu ***α,α'-dipiridil*** şi ***o-fenantrolină***, când se obţin combinaţii complexe chelate, solubile, de culoare roşie sau cu ***fericianură de potasiu***, când se obţine un precipitat albastru.

Identificarea ionului de Fe^{3+}. Ionul de Fe^{3+} se identifică cu: ***KSCN***, când se obţine o combinaţie complexă solubilă, de culoare roşu-sânge; ***ferona***, când rezultă o combinaţie complexă internă, solubilă, de culoare verde; ***acid sulfosalicilic*** (în mediu de tampon CH_3COOH-CH_3COONa, pH=4–5) când se formează o combinaţie complexă internă de culoare roşu-portocaliu sau cu ***ferocianură de potasiu***, obţinându-se un precipitat albastru.

Identificarea ionilor de Al^{3+} şi de Zn^{2+}. Ionii de Al^{3+} şi de Zn^{2+} se pot identifica astfel: în soluţia care conţine cationii din grupa a-III-a analitică se adaugă $NaOH_{(exces)}$ şi H_2O_2 şi se încălzeşte la fierbere. Ionii de Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{3+} precipită, iar ionii de Zn^{2+}, Al^{3+} şi Cr^{3+} rămân în soluţie sub formă de aluminat, zincat şi respectiv cromat. Soluţia se prelucrează, în continuare, conform etapelor (5) şi (6) din schema de separare a cationilor (3.4.5).

3.4.8. Întrebări şi probleme

1) De ce trebuie să se adauge exces de sulfură de amoniu sau de tioacetamidă şi cum se verifică acest lucru ?

2) Sulfurile de mangan, fier şi zinc se dizolvă în apă regală ?

3) Cum se explică, cu ajutorul P_s, solubilizarea sulfurilor în HCl, HNO_3 şi apă regală ?

4) Ce rol are eterul etilic la obţinerea peroxidul de crom ?

5) Ce rol are acetona sau alcoolul amilic şi eterul la identificarea ionului de Co^{2+} cu *KSCN*?

6) De ce trebuie eliminată H_2O_2 din filtratul rezultat după separarea $Fe(OH)_3$ şi H_2MnO_3 de restul soluţiei ce conţine ionii zincat, aluminat şi cromat ?

7) Se poate identifica Ni^{2+} în prezenţa Fe^{2+} cu *DMG* în mediu amoniacal ?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

8) De ce în mediu de NH_3-NH_4Cl ionul de mangan rămâne în soluție sub formă de Mn^{2+} ?
Se dă: $P_{S_{Mn(OH)_2}} = 7 \cdot 10^{-15}$

9) De ce reacția de identificare a ionului de Mn^{2+} cu PbO_2 în mediu de HNO_3 concentrat este deranjată de anionii halogenură ?

10) Cum se poate identifica ionul de Co^{2+} cu $K_2[Hg(SCN)_4]$ în prezența ionului de Fe^{3+}?

11) Propuneți o schemă de separare a amestecului de cationi:
a) Al^{3+}, Fe^{2+}, Cr^{3+}, Ni^{2+}
b) Al^{3+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}
c) Cr^{3+}, Ni^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}
d) Cr^{3+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}
e) Al^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}
f) Mn^{2+}, Cr^{3+}, Co^{2+}, Fe^{2+}

12) Ionii Fe^{3+} și Al^{3+} se pot separa de ionii Zn^{2+}, Co^{2+} și Ni^{2+} numai cu reactivii NH_3-NH_4Cl?

13) Cum se poate separa ionul de Mn^{2+} de ionul de Zn^{2+} ?

14) De ce precipitarea cationilor din grupa a-III-a analitică se realizează, în cazul unei analize generale, numai după separarea cationilor din grupele superioare ?

15) Să se specifice care dintre anionii: Cl^-, NO_3^-, CH_3COO^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$, prezenți, eventual, în proba de analizat îngreunează (cum și care etapă) mersul sistematic al analizei cationilor din grupele III-I analitice ?

16) Să se calculeze constanta și gradul de hidroliză pentru hidroliza $(NH_4)_2S$ în prima treaptă.
Se dă: $K_{a_1} = 10^{-7}, K_{a_2} = 10^{-15}, K_{b_{NH_3}} = 10^{-5}$

Reacția de hidroliză a $(NH_4)_2S$ în prima treaptă este caracterizată de echilibrul:

$$(NH_4)_2S + H_2O \Leftrightarrow NH_4HS + NH_4OH$$

iar constanta și gradul de hidroliză se calculează cu relațiile (52–53) :

$$K_{h_1} = \frac{K_w}{K_{a_2} \cdot K_{b_{NH_3}}} \rightarrow K_{h_1} = \frac{10^{-14}}{10^{-15} \cdot 10^{-5}} \rightarrow K_{h_1} = 10^6$$

$$h_1 = \frac{\sqrt{K_{h_1}}}{1 + \sqrt{K_{h_1}}} \rightarrow h_1 = \frac{10^3}{1 + 10^3} \rightarrow h_1 = 0{,}999 \rightarrow h_1\,\% = 99{,}9\,\%$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

♦ Deci, în soluţie apoasă sulfura de amoniu se găseşte în proporţie de 99,9% sub formă de NH_4HS.

17) Se consideră două probe de câte 10mL de $ZnCl_2$ de concentraţie 10^{-3}M. Într-o probă se adaugă 10^{-3} moli de EDTA şi apoi în ambele se barbotează H_2S până la obţinerea concentraţiei de 10^{-1}M. Să se arate cum se modifică pH-ul de precipitare al ionului de Zn^{2+} sub formă de ZnS.

Se dă: $P_{s_{ZnS}} = 10^{-25}$, constantele de aciditate ale EDTA-ului $K_{a_1} = 10^{-2}$, $K_{a_2} = 10^{-3}$, $K_{a_3} = 10^{-6}$, $\beta_{ZnY^{2-}} = 10^{16}$.

$$c_{Zn^{2+}} = 10^{-3} \qquad c_{H_2S} = 10^{-1}\,M \qquad c_{EDTA} = \frac{10^{-3}}{10^{-2}} = 10^{-1}$$

a) În absenţa Complexonului III, pH-ul de precipitare al ZnS se calculează cu relaţia (109a) (când începe să precipite):

$$pH = 11{,}5 + \frac{1}{2}\lg P_{s_{ZnS}} - \frac{1}{2}\lg c_{Zn^{2+}}$$

$$pH = 11{,}5 - 12{,}5 + 1{,}5 \rightarrow pH = 0{,}5$$

b) În proba în care s-a adăugat Complexon III, concentraţia ionilor de zinc se calculează cu ajutorul relaţiei (83):

$$\left[Zn^{2+}\right] = \frac{c_{Zn^{2+}}}{\beta_{ZnY^{2-}} \cdot c_{EDTA}} \rightarrow \left[Zn^{2+}\right] = \frac{10^{-3}}{10^{16} \cdot 10^{-1}} \rightarrow [Zn^{2+}] = 10^{-18}$$

iar pH-ul de precipitare cu ajutorul relaţiei (109a) :

$$pH = 11{,}5 + \frac{1}{2}\lg P_{s_{ZnS}} - \frac{1}{2}\lg\left[Zn^{2+}\right] \rightarrow pH = 8$$

18) Se consideră 50mL soluţie de Fe^{3+} 10^{-3}M. Să se arate cum se modifică pH-ul de precipitare al ionului de Fe^{3+} sub formă de $Fe(OH)_3$, dacă soluţiei i se adaugă 10^{-3} moli de EDTA.

Se dă: $P_{s_{Fe(OH)_3}} = 10^{-36}$, $\beta_{FeY^-} = 10^{26}$

$$c_{Fe^{3+}} = 10^{-3}\,M \qquad c_{EDTA} = \frac{10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} \rightarrow c_{EDTA} = 2 \cdot 10^{-2}\,M$$

a) În absenţa EDTA-ului pH-ul de precipitare a $Fe(OH)_3$ se calculează cu relaţia (114):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$pH = 14 + \frac{1}{3}\lg P_{s_{Fe(OH)_3}} - \frac{1}{3}\lg c_{Fe^{3+}}$$

$$pH = 14 - 12 + 1 \rightarrow pH = 3$$

b) În prezența EDTA-ului se calculează concentrația ionului de Fe^{3+} de echilibru din soluție, cu relația (83):

$$[Fe^{3+}] = \frac{c_{Fe^{3+}}}{\beta_{FeY^-} \cdot c_{EDTA}} \rightarrow [Fe^{3+}] = \frac{10^{-3}}{10^{26} \cdot 2 \cdot 10^{-2}} \rightarrow [Fe^{3+}] = 5 \cdot 10^{-28}\ M$$

iar pH-ul de precipitare a $Fe(OH)_3$ cu relația (114) :

$$pH = 14 + \frac{1}{3}\lg P_{s_{Fe(OH)_3}} - \frac{1}{3}\lg[Fe^{3+}]$$

$$pH = 14 - 12 + \frac{1}{3} \cdot 28 - \frac{1}{3}\lg 5 \rightarrow pH = 11{,}10$$

19) Care este concentrația ionilor de Fe^{3+} într-o soluție "pură" de $FeCl_2$ 10^{-1}M la pH=0 și la pH=2 ?
Se dă: $E_{0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}} = 0{,}76,\ E_{0_{2H^+/H_2}} = 0$

Dacă $[Fe^{3+}] \rightarrow 0$, conform relației lui Nernst (124), potențialul sistemului $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} \rightarrow -\infty$, sistemul are caracter puternic reducător. Ionul de Fe^{2+} reacționează cu apa (caracter oxidant):

$$2Fe^{2+} + H_2O \Leftrightarrow 2Fe^{3+} + H_2 + 2HO^-$$

Concentrația ionilor de Fe^{3+} se calculează cu relația (137):

$$E_{0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}} + \frac{0{,}059}{1}\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = -0{,}059pH$$

a) la pH=0 $\quad 0{,}76 + 0{,}059\lg\frac{[Fe^{3+}]}{10^{-1}} = 0 \rightarrow [Fe^{3+}] = 10^{-13{,}88} \rightarrow [Fe^{3+}] = 1{,}32 \cdot 10^{-14}$

c) la pH=2 $\quad 0{,}76 + 0{,}059\lg\frac{[Fe^{3+}]}{10^{-1}} = -0{,}118 \rightarrow [Fe^{3+}] = 1{,}32 \cdot 10^{-16}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

20) Se consideră o soluție de $FeCl_3$ obținută prin dizolvarea a 1,6200g $FeCl_3$ în 100mL soluție. Se cere:

Să se calculeze concentrația ionilor de Fe^{2+} din soluția "pură" de $FeCl_3$, la pH=0 și la pH=2.

Se dă: $M_{FeCl_3}=162$, $E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}=0,76V$, $E^0_{O_2/2O^{2-}}=1,23V$

• Se calculează $c_{Fe^{3+}}$ cu relația (6):

$$c_{Fe^{3+}}=\frac{1,6200}{162\cdot 0,1}\rightarrow c_{Fe^{3+}}=10^{-1}M$$

Dacă $[Fe^{2+}]=0$, conform relației lui Nernst (124), potențialul cuplului $Fe^{3+}/Fe^{2+}\rightarrow+\infty$ și sistemul are caracter puternic oxidant. Ionul de Fe^{3+} reacționează cu apa pe care o oxidează:

$$4Fe^{3+}+2H_2O\Leftrightarrow 4Fe^{2+}+O_2+4H^+$$

La echilibru potențialul sistemului redox Fe^{3+}/Fe^{2+} devine egal cu potențialul sistemului redox $O_2/2O^{2-}$ din apă.

Pentru calcularea $[Fe^{2+}]$ se aplică relația (141):

$$E^0_{Fe^{3+},Fe^{2+}}+\frac{0,059}{1}\lg\frac{c_{Fe^{3+}}}{[Fe^{2+}]}=1,23-0,059pH$$

a) la pH=0 $$0,76+0,059\lg\frac{10^{-1}}{[Fe^{2+}]}=1,23\rightarrow[Fe^{2+}]\approx 10^{-9}$$

b) la pH=2 $$0,76+0,059\lg\frac{10^{-1}}{[Fe^{2+}]}=1,23-0,059\cdot 2\rightarrow[Fe^{2+}]=10^{-7}$$

21) 100mL soluție conține: 0,1270g $FeCl_2$, 0,1620g $FeCl_3$. Cum se modifică potențialul redox al sistemului Fe^{3+}/Fe^{2+}, la adăugarea a 3,7200g Complexon III și în ce sens se deplasează echilibrul:

$$I_2+2Fe^{2+}\Leftrightarrow 2I^-+2Fe^{3+} \qquad (2)$$

în absența și în prezența Complexonului III ?

Se dă: $M_{FeCl_2}=127$, $M_{FeCl_3}=162$, $M_{Na_2H_2Y}=372$, $\beta_{FeY^{2-}}=10^{14}$, $\beta_{FeY^-}=10^{25}$, $E^0_{Fe^{3+},Fe^{2+}}=0,76V$, $E^0_{I_2/2I^-}=0,56V$

Se calculează concentrațiile soluțiilor de Fe^{2+}, Fe^{3+} și EDTA cu relația (6a):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$c_{Fe^{3+}} = \frac{0,1620}{162 \cdot 0,1} = 10^{-2} M$$

$$c_{Fe^{2+}} = \frac{0,1270}{127 \cdot 0,1} = 10^{-2} M$$

$$c_{EDTA} = \frac{3,7200}{372 \cdot 0,1} = 10^{-1} M$$

a) În absența EDTA-ului, potențialul sistemului se calculează cu relația lui Nernst (124):

$$E = E_{0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{c_{Fe^{3+}}}{c_{Fe^{2+}}} \rightarrow E=0,76V$$

Deoarece $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} > E_{0_{I_2/2I^-}}$ → echilibrul se deplasează (2) se deplasează spre stânga

b) În prezența EDTA-ului, potențialul sistemului se calculează cu relația (147):

$$E = E_{0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}} + 0,059 \lg \frac{\beta_{FeY^-}}{\beta_{FeY}} + 0,059 \lg \frac{c_{Fe^{3+}}}{c_{Fe^{2+}}}$$

$$E = 0,76 + 0,059 \lg \frac{10^{14}}{10^{25}} \rightarrow E=0,111V \rightarrow$$ echilibrul (2) se deplasează spre dreapta.

22) a) Să se calculeze potențialul condițional pentru echilibrul:

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \Leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

la pH=0 și la pH=6.

b) Să se calculeze pH-ul la care are loc oxidarea selectivă a anionului Br^- în prezența Cl^- cu o soluție tampon redox $KMnO_4$-$MnSO_4$ (în concentrații egale).

c) Care trebuie să fie raportul $[MnO_4^-] / [Mn^{2+}]$ pentru ca reacția (dacă se lucrează la pH=0) să devină selectivă pentru oxidarea cu $KMnO_4$ a anionul Br^- în prezența Cl^-?

Se dă: $E_{0_{MnO_4^-/Mn^{2+}}} = 1,51V$, $E_{0_{Cl_2/2Cl^-}} = 1,41V$, $E_{0_{Br_2/2Br^-}} = 1,01V$

a) Potențialul condițional al sistemului MnO_4^- / Mn^{2+} se calculează cu relația (143a):

$$E_0' = E_{0_{MnO_4^-/Mn^{2+}}} - \frac{0,059}{5} \cdot 8pH$$

- la pH=0 → $E_0'=1,51V$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

• la pH=6 $\rightarrow$ $E_0' = 0{,}94V$

b) Pentru ca reacţia să devină selectivă pentru oxidarea Br^- în prezenţa Cl^- trebuie ca potenţialul sistemului MnO_4^- / Mn^{2+} să fie $1{,}01 < E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} < 1{,}41$.

De exemplu, $E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1{,}20$

$$E = E_{0_{MnO_4^-/Mn^{2+}}} - \frac{0{,}059}{5} \cdot 8pH + \frac{0{,}059}{5} \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = 1{,}20V$$

$$1{,}51 - \frac{0{,}059}{5} \cdot 8pH = 1{,}20$$

$$pH = \frac{(1{,}51 - 1{,}20) \cdot 5}{0{,}059 \cdot 8} \rightarrow pH = 3{,}28$$

c) $$1{,}20 = 1{,}51 + \frac{0{,}059}{5} \lg \frac{[MnO_4^{2-}]}{[Mn^{2+}]} \rightarrow \lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = \frac{(1{,}20 - 1{,}51) \cdot 5}{0{,}059}$$

$$\lg \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = -26{,}27 \rightarrow \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = 5{,}37 \cdot 10^{-27}$$

23) Se consideră un amestec format din cationii Zn^{2+}, Mn^{2+} şi Al^{3+} în concentraţii egale cu 10^{-3} ionig/L. Care dintre aceştia precipită sub formă de hidroxid într-o soluţie tampon NH_3–NH_4Cl (concentraţii egale, 10^{-1}M) ?

Se dă: $P_{s_{Zn(OH)_2}} = 5 \cdot 10^{-17}$, $P_{s_{Al(OH)_3}} = 2 \cdot 10^{-33}$, $P_{s_{Mn(OH)_2}} = 7 \cdot 10^{-15}$, $K_{b_{NH_3}} = 10^{-5}$, constantele succesive de stabilitate ale amoniacaţiilor de zinc $K_1 = K_2 = K_3 = K_4 \cong 10^2$.

• pH–ul soluţiei NH_3–NH_4Cl se calculează cu relaţia (59):

$$pH = pK_{a_{NH_3}} + \lg \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} \rightarrow pH = 9 \rightarrow pOH = 5$$

În prezenţa NH_3, ionul de Zn^{2+} formează $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, iar concentraţia $[Zn^{2+}]$ se calculează cu relaţia (83):

$$[Zn^{2+}] = \frac{[Zn(NH_3)_4^{2+}]}{\beta_{4_{[Zn(NH_3)_4^{2+}]}} \cdot [NH_3]^4} \rightarrow [Zn^{2+}] = \frac{10^{-3}}{10^8 \cdot 10^{-4}}$$

$[Zn^{2+}] = 10^{-7}$ ionig/L

Există două posibilităţi de a arăta dacă cei trei cationi precipită sub formă de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

hidroxizi:

a) Pentru ca un compus de tip M_mA_n să precipite trebuie ca $\left[M^{n+}\right]^m \cdot \left[A^{m-}\right]^n > P_s$ (relaţia 86)

- pentru Zn^{2+} : $[Zn^{2+}]\cdot[HO^-]^2 = 10^{-7}\cdot(10^{-5})^2 = 10^{-17} < P_{s_{Zn(OH)_2}}$ → Zn^{2+} nu precipită.
- pentru Mn^{2+} : $[Mn^{2+}]\cdot[HO^-]^2 = 10^{-3}\cdot(10^{-5})^2 = 10^{-13} > P_{s_{Mn(OH)_2}}$ → Mn^{2+} precipită
- pentru Al^{3+} : $[Al^{3+}]\cdot[HO^-]^3 = 10^{-3}\cdot(10^{-5})^3 = 10^{-18} > P_{s_{Al(OH)_3}}$ → Al^{3+} precipită

b) pH-ul de precipitare al celor trei cationi sub formă de hidroxizi se calculează cu relaţia (114):

$$pH = 14 + \frac{1}{n}\lg P_{s_{M(OH)_n}} - \frac{1}{n}\lg\left[M^{n+}\right]$$

- pentru $Zn(OH)_2$ $\quad pH = 14 + \frac{1}{2}\lg 5\cdot10^{-17} - \frac{1}{2}\lg 10^{-7} \rightarrow pH = 9{,}35$
- pentru $Al(OH)_3$ $\quad pH = 14 + \frac{1}{3}\lg 2\cdot10^{-33} - \frac{1}{3}\lg 10^{-3} \rightarrow pH = 4{,}10$
- pentru $Mn(OH)_2$ $\quad pH = 14 + \frac{1}{2}\lg 1{,}2\cdot10^{-13} - \frac{1}{2}\lg 10^{-3} \rightarrow pH = 9{,}04$

24) Să se calculeze solubilitatea ZnS în:

a) apă distilată
b) soluţie de Complexon III 10^{-3}M
c) soluţie cu pH=1 şi pH=9

Se dă: $P_{s_{ZnS}} = 8\cdot10^{-26}$, $\beta_{ZnY^{2-}} = 10^{16}$, $K_{a_1} = 10^{-7}$, $K_{a_2} = 10^{-15}$

a) în apă distilată solubilitatea ZnS se calculează cu relaţia (89):

$$s = \sqrt{P_{s_{ZnS}}} \rightarrow s = \sqrt{8\cdot10^{-26}} \rightarrow s = 2{,}83\cdot10^{-13}$$

b) în soluţie de Complexon III:

- avem influenţa complexării asupra solubilităţii → se calculează mai întâi coeficientul de reacţie competitivă $\alpha_{(X)}$ cu relaţia (76):

$$\alpha_{(X)} = 1 + \beta_{ZnY^{2-}} \cdot \left[Y^{4-}\right] \rightarrow \alpha_{(X)} = 1 + 10^{16}\cdot10^{-3} \rightarrow \alpha_{(X)} = 10^{13}$$

- solubilitatea ZnS se calculează cu relaţia (107) :

$$s = \sqrt{P_s \cdot \alpha_{(X)}} \rightarrow s = \sqrt{8\cdot10^{-26}\cdot10^{13}} \rightarrow s = 8{,}94\cdot10^{-7}$$

c) influenţa aciditătii asupra solubilităţii → se calculează mai întâi coeficientul de reacţie

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

competitivă $\alpha_{(H)}$ cu relaţia (105) şi apoi solubilitatea cu relaţia (106):

• la pH=1 $\alpha_{(H)} = 1 + \frac{10^{-1}}{10^{-15}} + \frac{10^{-2}}{10^{-22}} = 10^{20} \rightarrow s = \sqrt{8 \cdot 10^{-26} \cdot 10^{10}} = 2{,}83 \cdot 10^{-3}$

• la pH=9 $\alpha_{(H)} = 1 + \frac{10^{-9}}{10^{-15}} + \frac{10^{-18}}{10^{-22}} = 10^{6} \rightarrow s = \sqrt{8 \cdot 10^{-26} \cdot 10^{6}} = 2{,}83 \cdot 10^{-10}$

25) Să se calculeze $\beta_{(H)_{FeY^-}}$ pentru complexonatul FeY^- la pH=1 şi pH=10.

Se dă: $\beta_{FeY^-} = 10^{25}$, constantele de aciditate ale EDTA-ului: $K_{a_1} = 10^{-2}, K_{a_2} = 10^{-3}$, $K_{a_3} = 10^{-6}$, $K_{a_4} = 10^{-10}$.

Complexonatul ionului Fe^{3+} se formează conform echilibrului:

$$Fe^{3+} + Y^{4-} = FeY^-$$

• Stabilitatea complexului FeY^- este influenţată de valoarea pH-ului mediului.

• Se calculează mai întâi coeficientul de reacţie competitivă $\alpha_{(H)}$ cu ajutorul relaţiei (71):

• la pH=1 $\alpha_{(H)} = 1 + \frac{10^{-1}}{10^{-10}} + \frac{10^{-2}}{10^{-16}} + \frac{10^{-3}}{10^{-19}} + \frac{10^{-4}}{10^{-21}} \cong 1{,}1 \cdot 10^{17}$

• la pH=10 $\alpha_{(H)} = 1 + \frac{10^{-10}}{10^{-10}} + \frac{10^{-20}}{10^{-16}} + \frac{10^{-30}}{10^{-19}} + \frac{10^{-40}}{10^{-21}} \cong 2$

• constanta condiţională de stabilitate a complexului FeY^- atunci când influenţează pH-ul se calculează cu relaţia (72):

$$\beta_{(H)_{FeY^-}} = \frac{\beta_{FeY^-}}{\alpha_{(H)}}$$

• la pH=1 $\beta_{(H)_{FeY^-}} = \frac{10^{25}}{1{,}1 \cdot 10^{17}} = 9 \cdot 10^{7}$

• la pH=10 $\beta_{(H)_{FeY^-}} = \frac{10^{25}}{2} = 5 \cdot 10^{24}$

26) Să se calculeze $\beta_{(X,H)}$ pentru complexonatul ZnY^{2-} cu $\beta_{ZnY^{2-}} = 10^{16}$ în soluţie tampon NH_3: NH_4Cl = 1:10.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Se dă: $K_{b_{NH_3}} = 10^{-5}$, constantele de aciditate ale EDTA-ului: $K_{a_1} = 10^{-2}, K_{a_2} = 10^{-3}, K_{a_3} = 10^{-6}, K_{a_4} = 10^{-10}$ şi constantele amoniacaţilor de zinc $K_1 = K_2 = K_3 = K_4 \cong 10^2$.

• Se calculează mai întâi pH-ul soluţiei tampon $NH_3 : NH_4Cl = 1 : 10$ cu relaţia (59):

$$pH = pK_{a_{NH_4^+}} + \lg\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 9 + \lg\frac{1}{10} \rightarrow pH = 8$$

• Stabilitatea ZnY^{2-} este influenţată atât de pH, cât şi de prezenţa ligandului străin (NH_3).

• Coeficientul de reacţie competitivă $\alpha_{(H)}$ se calculează cu relaţia (71):

$$\alpha_{(H)} = 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_4}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_4} \cdot K_{a_3}} + \frac{[H_3O^+]^3}{K_{a_4} \cdot K_{a_3} \cdot K_{a_2}} + \frac{[H_3O^+]^4}{K_{a_4} \cdot K_{a_3} \cdot K_{a_2} \cdot K_{a_1}}$$

$$\alpha_{(H)} = 1 + \frac{10^{-8}}{10^{-10}} + \frac{10^{-16}}{10^{-16}} + \frac{10^{-24}}{10^{-19}} + \frac{10^{-32}}{10^{-21}} \cong 102$$

• Coeficientul de reacţie competitivă $\alpha_{(NH_3)}$ se calculează cu relaţia (76):

$$\alpha_{(NH_3)} = 1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2 + \beta_3[NH_3]^3 + \beta_4[NH_3]^4$$
$$\alpha_{(NH_3)} = 1 + 10^2 \cdot 1 + 10^4 \cdot 1^2 + 10^6 \cdot 1^3 + 10^8 \cdot 1^4 \cong 10^8$$

• Constanta condiţională de stabilitate a ZnY^{2-} se calculează cu relaţia (78):

$$\beta_{(H,NH_3)} = \frac{\beta_{ZnY^{2-}}}{\alpha_{(NH_3)} \cdot \alpha_{(H)}} \rightarrow \beta_{(H,NH_3)} = \frac{10^{16}}{102 \cdot 10^8} \rightarrow \beta_{(H,NH_3)} \cong 10^6$$

27) **Care este constanta de stabilitate a complexului $[Fe(o\text{-phen})_3]^{3+}$ dacă potenţialul redox al unei soluţii de Fe^{3+} / Fe^{2+} (10^{-3} M) şi o-phen (10^{-1} M) este 1,1V ?**
Se dă: $E_{0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}} = 0{,}76V$, $\beta_{[Fe(o-phen)_3]^{2+}} = 10^{21}$

În soluţie au loc reacţiile:

$$Fe^{2+} + 3o\text{-phen} \Leftrightarrow [Fe(o\text{-phen})_3]^{2+}$$
$$Fe^{3+} + 3o\text{-phen} \Leftrightarrow [Fe(o\text{-phen})_3]^{3+}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Deoarece $c_{o-phen} > c_{Fe^{3+}} + c_{Fe^{2+}}$ pentru calcularea potențialului se aplică relația (147):

$$E = E_{0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}} + 0{,}059 \lg \frac{\beta_{[Fe(o-phen)_3]^{2+}}}{\beta_{[Fe(o-phen)_3]^{3+}}} + 0{,}059 \lg \frac{c_{Fe^{3+}}}{c_{Fe^{2+}}}$$

$$1{,}1 = 0{,}76 + 0{,}059 \lg \frac{10^{21}}{\beta_{[Fe(o-phen)_3]^{3+}}}$$

$$\beta_{[Fe(o-phen)_3]^{3+}} = 10^{21-\frac{1.1-0{,}76}{0{,}059}} = 10^{15{,}24}$$

28) Sistemul redox Fe^{3+} / Fe^{2+} (10^{-3}M) devine mai oxidant sau mai reducător în mediu de 10^{-1}M o-phen, KCN 10^{-1} M și KOH 10^{-1}M?

Se dă: $E_{0Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}76V$, $\beta_{[Fe(o-phen)_3]^{2+}} = 10^{21}$, $\beta_{[Fe(o-phen)_3]^{3+}} = 10^{15{,}24}$, $\beta_{[Fe(CN)_6]^{3-}} = 10^{44}$, $\beta_{[Fe(CN)_6]^{4-}} = 10^{37}$, $P_{S_{Fe(OH)_3}} = 4 \cdot 10^{-38}$, $P_{S_{Fe(OH)_2}} = 5 \cdot 10^{-16}$

- Potențialul sistemului Fe^{3+} / Fe^{2+} se calculează cu relația (124) :

$$E = E_{0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}} + 0{,}059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \rightarrow E = 0{,}76V$$

- În prezența o-fenantrolinei potențialul sistemului se calculează cu relația (147):

$$E = E_{0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}} + 0{,}059 \lg \frac{\beta_{[Fe(o-phen)_3]^{2+}}}{\beta_{[Fe(o-phen)_3]^{3+}}} + 0{,}059 \lg \frac{c_{Fe^{3+}}}{c_{Fe^{2+}}}$$

$$E = 0{,}76 + 0{,}059 \lg \frac{10^{21}}{10^{15{,}24}} \rightarrow E = 1{,}1V$$

- în prezența o-fenantrolinei sistemul devine mai oxidant.

- În prezența KCN au loc reacțiile:

$$Fe^{3+} + 6CN^- \Leftrightarrow [Fe(CN)_6]^{3-}$$
$$Fe^{2+} + 6CN^- \Leftrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$$

și potențialul sistemului se calculează cu relația (147):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$E = E_{0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}} + 0{,}059 \lg \frac{\beta_{[Fe(CN)_6]^{4-}}}{\beta_{[Fe(CN)_6]^{3-}}} + 0{,}059 \lg \frac{c_{Fe^{3+}}}{c_{Fe^{2+}}}$$

$$E = 0{,}76 + 0{,}059 \lg \frac{10^{37}}{10^{44}} \rightarrow E = 0{,}357V$$

♦ în prezenţă de CN^- sistemul devine mai reducător.

• În prezenţa KOH au loc reacţiile:

$$Fe^{3+} + 3HO^- = Fe(OH)_3\downarrow$$

$$Fe^{2+} + 2HO^- = Fe(OH)_2\downarrow$$

• Potenţialul sistemului se calculează cu relaţia (151):

$$E = E_{0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}} + 0{,}059 \lg \frac{P_{s_{Fe(OH)_3}}}{P_{s_{Fe(OH)_2}}} - 0{,}059 \lg [HO^-]$$

$$E = 0{,}76 + 0{,}059 \lg \frac{4 \cdot 10^{-38}}{5 \cdot 10^{-16}} - 0{,}059 \lg 10^{-1} \rightarrow E = -0{,}48V$$

♦ în prezenţa KOH sistemul este puternic reducător.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.5. Grupa a-IV-a analitică

3.5.1. Caracterizarea grupei

Din grupa a-IV-a analitică fac parte cationii care precipită din soluții acide sub formă de sulfuri sub acțiunea H_2S, ca reactiv de grupă: Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, Hg^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, As^{3+}, As^{5+}, Ru^{3+}, Ru^{5+}, Rh^{3+}, Pd^{2+}, Os^{4+}, Ir^{3+}, Ir^{4+}, Pt^{2+}, Pt^{4+}, Ge^{4+}, V(V), Mo(VI), W(VI), Au^{3+}, Se(IV), Se(VI), Te(IV), Te(VI), etc.

Datorită faptului că în ceste condiții precipită și sulfurile greu solubile ale cationilor grupei a-V-a analitică (Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}) în unele cărți aceștia sunt tratați ca făcând parte din grupa a-IV-a analitică, *subgrupa argintului*. Deoarece aceștia precipită în prezența HCl sub formă de cloruri greu solubile în apă, ei vor fi identificați în cadrul grupei a-V-a analitică.

Sulfurile cationilor din grupa a-IV-a analitică se deosebesc de sulfurile cationilor din grupa a-III-a analitică în ceea ce privește solubilitatea. Aceasta permite ca, prin reglarea concentrației ionilor S^{2-}, să se efectueze separarea acestor grupe între ele.

Din echilibrul și din constanta totală de disociere a H_2S:

$$H_2S + 2H_2O \Leftrightarrow 2H_3O^+ + S^{2-}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{[H_2S]} = 10^{-22}$$

se obține relația:

$$[S^{2-}] = \frac{K_a \cdot [H_2S]}{[H_3O^+]}$$

Se observă dependența concentrației ionului S^{2-} de concentrația ionilor de hidrogen, adică de pH-ul soluției. La pH≈1 și la $c_{H_2S} = 10^{-1}$ M, concentrația $[S^{2-}]=10^{-22}$ ionig/L.

Deci, la valori mici ale pH-ului, concentrația ionului sulfură este mică, dar suficientă pentru precipitarea cationilor din grupa a-IV-a analitică și insuficientă pentru precipitarea cationilor din grupa a-III-a analitică.

pH-ul optim pentru separarea cationilor din grupa a-IV-a de cationii din grupa a-III-a analitică se calculează cu relația (109a) dedusă din constanta de disociere a H_2S:

$$pH = -\frac{\lg K_{a_1} K_{a_2} \cdot c}{2} + \frac{1}{2}\lg P_{s_{MS}} - \frac{1}{2}\lg[M^{2+}]$$

unde: c este concentrația H_2S

K_{a_1} și K_{a_2} sunt constantele de aciditate ale H_2S ($K_{a_1}=10^{-7}$, $K_{a_2}=10^{-15}$)

Se observă că valoarea optimă a pH–ului depinde de produsul de solubilitate al sulfurilor respective și de concentrația ionului metalic.

În tabelul 9 sunt date produsele de solubilitate ale sulfurilor cationilor din grupa a-IV-a analitică.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel 9

Produsele de solubilitate ale sulfurilor unor cationi din grupa a-IV-a analitică (la 25°C)

Sulfura	*Produsul de solubilitate*
CuS	$4 \cdot 10^{-38}$
CdS	$7 \cdot 10^{-28}$
HgS	$4 \cdot 10^{-53}$
Bi_2S_3	$2 \cdot 10^{-72}$
SnS	$1 \cdot 10^{-28}$
Sb_2S_3	$3 \cdot 10^{-59}$
As_2S_3	$4 \cdot 10^{-29}$

Pentru o separare mai bună pH-ul trebuie să fie ≅ 0,5 (sau o concentraţie de HCl ≅ 0,3N) calculat din produsele de solubilitate ale CdS şi ZnS (sulfura cea mai uşor solubilă din grupa a-IV-a şi cea mai greu solubilă din grupa a-III-a analitică), vezi problemele 21 şi 22.

Folosirea HCl, şi nu a HNO_3 sau a H_2SO_4, pentru ajustarea pH-ului de precipitare se datorează caracterului său neoxidant, precum şi faptului că toate clorurile cationilor din grupele I-IV analitice sunt solubile.

Dintre elementele ce fac parte din grupa a-IV-a analitică se vor studia doar cele care apar mai des în analizele de laborator, şi anume: Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, Hg^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{3+} şi As(V). Astfel, în tabelele 10.1. – 10.6. sunt daţi reactivii mai importanţi utilizaţi pentru identificarea cationilor din grupa a-IV-a analitică.

Pe baza reacţiilor comune cu o serie de reactivi cationii grupei a-IV-a analitice se împart în două subgrupe:

a) *subgrupa sulfobazelor* cuprinde cationii: Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+} şi Hg^{2+}, ale căror sulfuri se dizolvă în agenţi cu caracter acid.

Pentru aducerea în soluţie a CuS, CdS şi Bi_2S_3 cea mai eficientă metodă este utilizarea unei soluţii de HNO_3 2N (la fierbere). Sub acţiunea acestuia, ionul de S^{2-} este oxidat la sulf elementar şi echilibrul dintre faza solidă şi soluţia saturată a sării:

$$\underset{\text{faza solidă}}{MS} \Leftrightarrow \underset{\text{soluţie saturată}}{M^{2+} + S^{2-}} \qquad (A)$$

se deplasează spre dreapta, permiţând aducerea sulfurilor în soluţie după reacţia:

$$3MS + 8HNO_3 = 3M(NO_3)_2 + 2NO + 3S + 4H_2O$$

HgS este insolubilă în HNO_3 diluat (la fierbere). În acest caz, echilibrul (A) poate fi deplasat spre dreapta prin folosirea unui agent oxidant mai puternic, cum ar fi: apa regală sau amestec $HCl–KClO_3$, $HCl–H_2O_2$, $HCl–K_2S_2O_8$:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$3HgS + 6HCl + 2HNO_3 = 3HgCl_2 + 2NO + 3S + 4H_2O$$
$$3HgS + 6HCl + KClO_3 = 3HgCl_2 + KCl + 3S + 3H_2O$$

Observație: În aceste amestecuri se dizolvă și celelalte sulfuri.

b) *subgrupa sulfoacizilor* din care fac parte cationii Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{3+} și As(V), ale căror sulfuri se dizolvă în agenți de dizolvare cu caracter bazic, cum ar fi: NH_3, NaOH, $(NH_4)_2S$, $(NH_4)_2S_2$.

Deoarece solubilizarea sulfoacizilor în prezența reactivilor menționați decurge în mod asemănător, se va considera pentru exemplificare dizolvarea As_2S_3 și As_2S_5:

$$As_2S_3 + 6NaOH = Na_3AsS_3 + Na_3AsO_3 + 3H_2O$$
$$As_2S_5 + 6NaOH = Na_3AsS_4 + Na_3AsO_3S + H_2O$$
$$As_2S_3 + 6NH_3 + 3H_2O = (NH_4)_3AsO_3 + (NH_4)_3AsS_3$$
$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3AsS_3$$
$$As_2S_5 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3AsS_4$$
$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2S_2 = 2(NH_4)_3AsS_4 + S$$
$$As_2S_5 + 3(NH_4)_2S_2 = 2(NH_4)_3AsS_4 + 3S$$

Se observă că polisulfura de amoniu are rolul nu numai de dizolvant, ci și de agent oxidant, astfel că odată adus în soluție ionul metalic va trece în starea de valență superioară.

Sulfoacizii se deosebesc între ei în ceea ce privește solubilitatea în prezență de $(NH_4)_2CO_3$. Astfel, As_2S_3 și As_2S_5 se dizolvă ușor în $(NH_4)_2CO_3$ conform reacției:

$$As_2S_5 + 3(NH_4)_2CO_3 = (NH_4)_3AsS_4 + (NH_4)_3AsO_3S + 3CO_2$$

în timp ce sulfurile de staniu și stibiu nu sunt solubile în $(NH_4)_2CO_3$.

Sulfurile de staniu, stibiu și arsen reacționează și cu acizi concentrați, cum ar fi HNO_3, cu punere în libertate de S elementar, ionii metalici trecând sub formă de H_3AsO_4, H_3SbO_4, respectiv H_2SnO_3. Acidul arsenic este ușor solubil în apă, iar acizii stibic și stanic sunt insolubili în apă:

$$3As_2S_5 + 10HNO_3 + 4H_2O = 6H_3AsO_4 + 10NO + 15S$$
$$3Sb_2S_5 + 10HNO_3 + 4H_2O = 6H_3SbO_4 + 10NO + 15S$$
$$3SnS_2 + 4HNO_3 + H_2O = 3H_2SnO_3 + 4NO + 6S$$

În ceea ce privește acțiunea HCl concentrat, acesta solubilizează sulfurile de staniu și de stibiu:

$$Sb_2S_5 + 12HCl = 2[SbCl_6]^{3-} + 6H^+ + 3H_2S + 2S$$
$$SnS_2 + 6HCl = [SnCl_6]^{2-} + 2H_2S + 2H^+$$

în timp ce As_2S_3 și As_2S_5 sunt insolubile în HCl.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.5.2. Comportarea sărurilor cationilor grupei a-IV-a analitice în soluție apoasă

Majoritatea sărurilor cationilor acestei grupe *hidrolizează* puternic. În mod deosebit hidrolizează sărurilor de bismut, staniu, stibiu și arsen, în cele mai multe cazuri rezultând produși de hidroliză foarte greu solubili:

• Sărurile de Bi^{3+} hidrolizează deosebit de ușor în mediu slab acid sau neutru cu formarea ionului de bismutil, BiO^+, conform reacției:

$$BiCl_3 + H_2O = BiOCl + 2HCl$$

Dintre sărurile de bismutil, cea mai greu solubilă este clorura de bismutil, produsul său de solubilitate este $P_{s_{BiOCl}} = 7 \cdot 10^{-9}$

• În soluțiile apoase ale sărurilor de staniu hidroliza are loc cu formarea de săruri bazice sau de hidroxizi greu solubili de culoare albă:

$$SnCl_2 + H_2O = Sn(OH)Cl + HCl$$
$$3SnCl_4 + H_2O = Sn(OH)_4 + 2H_2[SnCl_6]$$

Deosebit de puternic hidrolizează azotatul și sulfatul de Sn^{2+}

$$Sn(NO_3)_4 + 4H_2O = Sn(OH)_4 + 4HNO_3$$
$$Sn(SO_4)_2 + 4H_2O = Sn(OH)_4 + 2H_2SO_4$$

Sărurile stanoase se oxidează ușor și, în soluții apoase, trec prin ședere în săruri stanice:

$$2SnCl_2 + O_2 + 2H_2O = 2Sn(OH)_2Cl_2$$

• Sărurile de stibiu au tendință accentuată de a hidroliza, în soluție apoasă obținându-se SbO^+ și, respectiv de SbO_2^+ greu solubile:

$$SbCl_3 + H_2O = SbOCl + 2HCl$$
$$SbCl_5 + 2H_2O = SbO_2Cl + 4HCl$$

Prin încălzire cu o cantitate mare de apă, $SbCl_5$ trece sub forma unui precipitat alb de acid ortostibic:

$$SbCl_5 + 4H_2O = H_3SbO_4 + 5HCl$$

• În soluții apoase arsenul se găsește sub forma anionilor stabili ai acidului arsenios, AsO_3^{3-} și respectiv arsenic, AsO_4^{3-} :

$$AsCl_3 + 3H_2O = H_3AsO_3 + 3HCl$$
$$2AsCl_5 + 8H_2O = 2H_3AsO_4 + 10HCl$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Observație:

Deoarece soluțiile apoase ale sărurilor de bismut, staniu stibiu și arsen, cu excepția arseniților și arseniaților de Na^+, K^+ și NH_4^+, sunt opalescente datorită formării unor compuși de hidroliză greu solubili, pentru obținerea unor soluții limpezi se procedează astfel: peste sarea solidă se adaugă de la început un volum mic de HCl concentrat, proba se încălzește ușor până la dizolvarea sa totală după care se diluează cu un volum de apă distilată care să nu permită hidroliza sării respective.

3.5.3. Condițiile de precipitare ale cationilor din grupa a-IV-a analitică sub formă de sulfuri

Cationii din grupa a-IV-a analitică pot fi separați de cationii grupelor III-I analitice prin precipitare, la cald, cu reactivul de grupă, H_2S, la un pH≈0,5 (HCl 0,3N) :

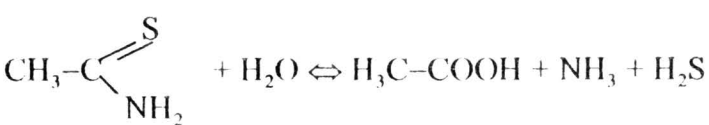
$$M^{2+} + H_2S = MS + 2H^+$$
$$2M^{3+} + 3H_2S = M_2S_3 + 6H^+$$
$$M^{4+} + 2H_2S = MS_2 + 4H^+$$
$$2M^{5+} + 5H_2S = M_2S_5 + 10H^+$$

unde: $M^{2+} = Cu^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Sn^{2+}$ $\quad M^{4+} = Sn^{4+}$

$M^{3+} = Bi^{3+}, As^{3+}, Sb^{3+}$ $\quad M^{5+} = As^{5+}, Sb^{5+}$

Reglarea pH-ului are un rol foarte important în separarea cationilor din grupa a-IV-a analitică de cationii grupelor inferioare, și mai ales de cationii grupei a-III-a analitică. Pentru aceasta se utilizează HCl și nu HNO_3 sau H_2SO_4, din mai multe considerente, și anume acidul azotic și cel sulfuric au caracter oxidant, iar cel din urmă și deshidratant, iar clorurile cationilor din grupa a-IV-a analitică (la fel ca și clorurile cationilor din grupele I-III analitice) sunt ușor solubile în apă.

Pentru precipitarea cationilor din grupa a-IV-a analitică, H_2S, care este un gaz foarte toxic se poate înlocui cu tioacetamida (TAA) , în acest caz precipitarea realizându-se în mediu omogen (reactivul de precipitare obținându-se chiar în mediul de reacție) :



3.5.4. Reacții de identificare ale cationilor din grupa a-IV-a analitică

În tabelele 10.1–10.6 sunt dați reactivii anorganici și organici mai importanți, utilizați pentru identificarea cationilor din grupa a-IV-a analitică.

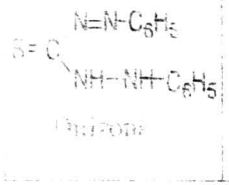
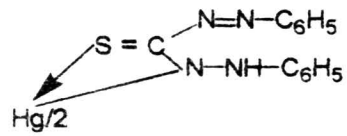
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel 10.1.

Reacţii de identificare ale ionului de Hg^{2+}

Reactivul (1)	*Mediul de lucru* (2)	*Reacţia analitică* (3)	*Observaţii* (4)
H_2S	• acid	$Hg^{2+} + H_2S = HgS + 2H^+$ precipitat negru	• precipitatul este solubil în apă regală sau în amestec HCl–$KClO_3$
NH_3	• pH=8-9	$HgCl_2 + 2NH_3 = NH_2HgCl + NH_4Cl$ precipitat alb $2Hg(NO_3)_2 + 4NH_3 + H_2O = [O(Hg)_2NH_2]NO_3 + 3NH_4NO_3$ precipitat alb	• precipitatele sunt solubile în săruri de amoniu la cald
NaOH	• bazic	$Hg^{2+} + 2HO^- = Hg(OH)_2$	• $Hg(OH)_2$ se descompune la cald în HgO (precipitat galben)
KI	• neutru	$Hg^{2+} + 2I^- = HgI_2$ precipitat portocaliu $HgI_2 + 2I^- = [HgI_4]^{2-}$ complex solubil incolor	• precipitatul este solubil în exces de reactiv • interferă: Bi^{3+}, Cu^{2+}
$SnCl_2$	• neutru	$2HgCl_2 + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4$ precipitat alb $Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2Hg + SnCl_4$ negru	• în exces de reactiv, Hg_2Cl_2 se reduce la Hg (negru)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(1)	(2)	(3)	(4)
Cu, Zn sau Fe metalic	• neutru	$Hg^{2+} + Cu = Hg + Cu^{2+}$ negru	• Pe o plăcuţă de cupru se pun 1-2 picături de soluţie de Hg^{2+}. După câteva secunde pe plăcuţa de cupru se obţine o pată cenuşie, care dispare la încălzire
K_2CrO_4 $K_2Cr_2O_7$	• neutru	$Hg^{2+} + CrO_4^{2-} = HgCrO_4$ precipitat galben $Hg^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O = 2HgCrO_4 + 2H^+$	• interferă: Bi^{3+}, Ba^{2+} • $Hg(NO_3)_2$ reacţionează cu ambii reactivi • $HgCl_2$ reacţionează doar cu K_2CrO_4
KSCN	• neutru	$Hg^{2+} + 2SCN^- = Hg(SCN)_2\downarrow$ $Hg(SCN)_2 + 2SCN^- = [Hg(SCN)_4]^{2-}$ complex solubil incolor	• interferă: Fe^{3+}, Co^{2+} • complexul este stabil
	• acid	 complex galben portocaliu	• în mediu alcalin se obţine un complex roşu-purpuriu • reacţia este sensibilă, dar nu este selectivă • complexul se extrage în CCl_4

Tabel 10.2.

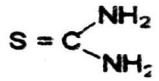
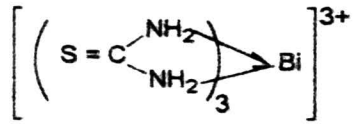
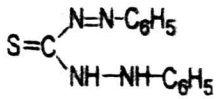
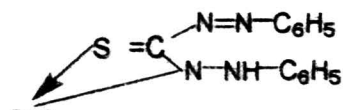
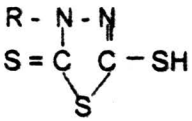
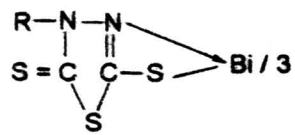
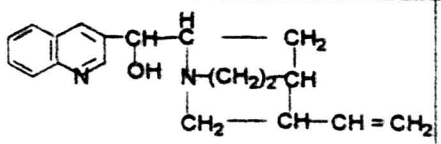
Reacţii de identificare ale ionului de Bi^{3+}

Reactivul (1)	*Mediul de lucru* (2)	*Reacţia analitică* (3)	*Observaţii* (4)
H_2S	• acid	$2Bi^{3+} + 3H_2S = Bi_2S_3 + 6H^+$ precipitat brun-închis	• precipitatul este insolubil în HCl diluat, dar solubil în HNO_3

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

			la cald
NaOH	• bazic	$Bi^{3+} + 3HO^- = Bi(OH)_3$ precipitat alb	• prin încălzire precipitatul alb de $Bi(OH)_3$ trece în $BiO(OH)$ galben, care este solubil în acizi minerali şi insolubil în exces de reactiv
NH_3	• slab bazic	$Bi^{3+} + 3NH_4OH = Bi(OH)_3 + 3NH_4^+$ precipitat alb	• prin încălzire precipitatul alb de $Bi(OH)_3$ trece în $BiO(OH)$, galben, care este solubil în acizi minerali şi insolubil în exces de reactiv
KI	• neutru	$Bi^{3+} + 3I^- = BiI_3$ precipitat negru $BiI_3 + I^- = [BiI_4]^-$ complex solubil portocaliu	• precipitatul este solubil în exces de reactiv
$Na_2S_2O_3$	• slab acid	$2Bi^{3+} + 3S_2O_3^{2-} + 3H_2O = Bi_2S_3 + 3H_2SO_4$ precipitat brun	• reacţia are loc la cald
Na_2HPO_4		$Bi^{3+} + HPO_4^{2-} = BiPO_4 + H^+$ precipitat alb	• precipitatul este insolubil în HNO_3 diluat, dar solubil în HCl concentrat
K_2CrO_4 ($K_2Cr_2O_7$)	• slab acid	$Bi^{3+} + Cr_2O_7^{2-} + 2H_2O = (BiO)_2Cr_2O_7 + 2H^+$ precipitat galben	• precipitatul este solubil în HNO_3 diluat
Na_2SnO_2	• bazic	$2Bi^{3+} + 3Na_2SnO_2 + 6HO^- = 2Bi + 3Na_2SnO_3 + 3H_2O$ negru $Sn^{2+} + 2HO^- = Sn(OH)_2$ precipitat alb $Sn(OH)_2 + 2HO^- = SnO_2^{2-} + 2H_2O$ solubil	• reacţia se efectuează în mediu puternic alcalin • reactivul se prepară proaspăt înaintea efectuării reacţiei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(1)	(2)	(3)	(4)
 Tiouree	• HNO_3	 complex solubil, galben	• reacţia se efectuează pe hârtie de filtru • ionii de Ag^+, Hg^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+} şi Cd^{2+} formează precipitate albe • interferă: Hg_2^{2+} şi Sb^{3+}
 Ditizonă	• acid	 complex galben-portocaliu	• complexul se extrage în cloroform
 Bismutiol	• acid	 precipitat roşu-intens	• reacţia este sensibilă şi selectivă
 Cinconina		$[BiI_4]^- + cinc. = [BiI_4][cinc.]$ complex, greu solubil, galben-portocaliu	• se obţine un complex de asociere ionică • reacţia se efectuează în prezenţă de KI în exces

Tabel 10.3.

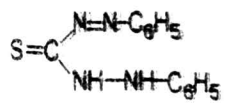
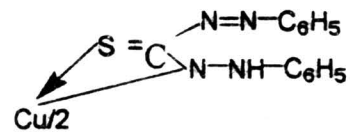
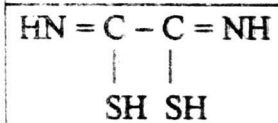
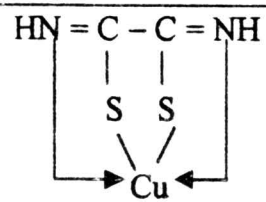
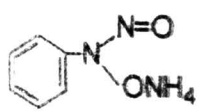
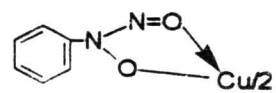
Reacţii de identificare ale ionului de Cu^{2+}

Reactivul (1)	*Mediul de lucru* (2)	*Reacţia analitică* (3)	*Observaţii* (4)
H_2S	• acid	$Cu^{2+} + H_2S = CuS + 2H^+$ precipitat negru	• CuS este solubilă în HNO_3 diluat şi insolubilă în HCl

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(1)	(2)	(3)	(4)
NH_3	• slab bazic	$Cu^{2+} + 2NH_4OH = Cu(OH)_2 + 2NH_4^+$ (precipitat albastru-verzui) $Cu(OH)_2 + 4NH_4OH = [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2HO^- + 4H_2O$ (complex solubil, albastru)	• în exces de reactiv se formează un complex solubil, albastru
NaOH	• bazic	$Cu^{2+} + 2HO^- = Cu(OH)_2$ (precipitat albastru-verzui) $Cu(OH)_2 \xrightarrow{t^0C} CuO + H_2O$ (precipitat negru)	• $Cu(OH)_2$ este solubil în acizi diluați
KI	• neutru	$Cu^{2+} + 2KI = CuI_2 + 2K^+$ (precipitat negru) $2CuI_2 = 2CuI + I_2$ (precipitat alb)	• CuI_2 disproporționează cu formarea CuI și I_2
KCN	• neutru	$Cu^{2+} + CN^- = Cu(CN)_2$ (precipitat galben) $2Cu(CN)_2 = 2CuCN + (CN)_2$ (precipitat alb) $CuCN + 3CN^- = [Cu(CN)_4]^{3-}$. (complex solubil, incolor)	• CuCN se dizolvă în exces de reactiv, cu formarea unui complex solubil, incolor, foarte stabil
$K_4[Fe(CN)_6]$	• neutru	$2Cu^{2+} + K_4[Fe(CN)_6] = Cu_2[Fe(CN)_6] + 4K^+$ (precipitat roșu-brun)	• interferă: Fe^{2+} • precipitatul este solubil în NH_3 și insolubil în acizi diluați
Fe metalic	• neutru	$Cu^{2+} + Fe = Cu + Fe^{2+}$	
$(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$	• neutru	$Cu^{2+} + [Hg(SCN)_4]^{2-} = Cu[Hg(SCN)_4]$ (precipitat verde-gălbui)	• interferă: Co^{2+}, Fe^{3+}, Cd^{2+}, Zn^{2+} • în prezența sărurilor de zinc precipitatul este colorat în violet

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(1)	(2)	(3)	(4)
Py + KSCN	• neutru	$Cu^{2+} + 2Py + 2KSCN = CuPy_2(SCN)_2 + 2K^+$ precipitat verde mazăre	• reacţia poartă denumirea de reacţia Spacu • precipitatul este solubil în $CHCl_3$ sau CCl_4
$Na_2S_2O_3$		$2Cu^{2+} + 3S_2O_3^{2-} = Cu_2S_2O_3 + S_4O_6^{2-}$ $Cu_2S_2O_3 + H_2O = Cu_2S + H_2SO_4$ precipitat negru	• reacţia se efectuează la cald
 Ditizona		 complex violet	• în mediu acid se formează un complex violet, iar în mediu bazic de culoare roşu-brun. • complexul este solubil în CCl_4 sau în $CHCl_3$
 Acid rubeanic	• slab acid	 precipitat negru	• reacţia se efectuează pe hârtie de filtru • interferă: Ni^{2+}, Co^{2+}, Hg_2^{2+}, Hg^{2+}, Ag^+, Zn^{2+}
 Cupferona	• slab acid	 precipitat alb-cenuşiu	• interferă: Bi^{3+}, Sn^{2+}

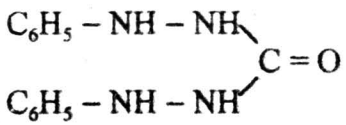
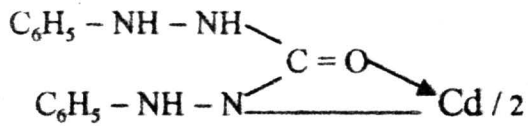
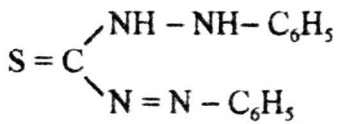
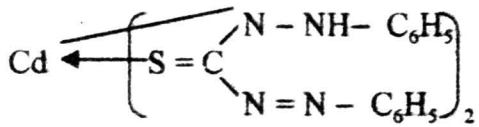
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel 10.4.

Reacții de identificare ale ionului de Cd^{2+}

Reactivul (1)	*Mediul de lucru* (2)	*Reacția analitică* (3)	*Observații* (4)
H_2S	•pH≈0,5	$Cd^{2+} + H_2S = CdS + 2H^+$ precipitat galben	• CdS este solubilă în HCl diluat, la fierbere (deosebire de CuS) • CdS este solubilă în soluții saturate de NaCl (KCl) , cu formarea anionului $[CdCl_4]^{2-}$
NH_3	• pH=8-9	$Cd^{2+} + 2NH_4OH = Cd(OH)_2 + 2NH_4^+$ precipitat alb $Cd(OH)_2 + 4NH_4OH = [Cd(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O + 2HO^-$ complex incolor	• precipitatul este solubil în exces de reactiv cu formarea unui complex incolor, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$
NaOH	• bazic	$Cd^{2+} + 2NaOH = Cd(OH)_2 + 2Na^+$ precipitat alb	•precipitatul este insolubil în exces de reactiv, dar este solubil în acizi
KCN	• neutru	$Cd^{2+} + 2CN^- = Cd(CN)_2$ precipitat alb $Cd(CN)_2 + 2CN^- = [Cd(CN)_4]^{2-}$ complex solubil incolor	•precipitatul este solubil în exces de reactiv • $[Cd(CN)_4]^{2-}$ este mai puțin stabil decât $[Cu(CN)_4]^{3-}$
$(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$	• neutru	$Cd^{2+} + (NH_4)_2[Hg(SCN)_4] = Cd[Hg(SCN)_4] + 2NH_4^+$ precipitat alb cristalin	• reacția se efectuează la microscop • interferă: Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(1)	(2)	(3)	(4)
 Difenilcarbazidă		 precipitat albastru-violet	• interferă Hg^{2+} • reacţia se efectuează pe hârtie de filtru
 Ditizona (Dtz)	• CCl_4	 complex roşu-fragă	• reacţia este sensibilă, dar nu este selectivă.

Tabel 10.5

Reacţii de identificare ale ionului de Sn^{2+}

Reactivul (1)	*Mediul de lucru* (2)	*Reacţia analitică* (3)	*Observaţii* (4)
H_2S	• acid	$Sn^{2+} + H_2S = SnS + 2H^+$ precipitat galben-brun $3SnS + 4HNO_3 + H_2O = 3H_2SnO_3 + 4NO + 3S$	• SnS este solubilă în HCl concentrat, la cald • în mediu de HNO_3 concentrat, la fierbere se obţine acid metastanic, greu solubil

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(1)	(2)	(3)	(4)
NaOH	• bazic	$Sn^{2+} + 2NaOH = Sn(OH)_2 + 2Na^+$ precipitat alb $Sn(OH)_2 + 2NaOH_{(exces)} = Na_2[Sn(OH)_4]$ solubil, incolor	• $Sn(OH)_2$ are caracter amfoter
NH_4OH	• slab bazic	$Sn^{2+} + 2NH_4OH = Sn(OH)_2 + 2NH_4^+$ precipitat alb	• $Sn(OH)_2$ este insolubil în exces de reactiv
KI	• H_2SO_4	$Sn^{2+} + 2KI = SnI_2 + 2KCl$ precipitat galben-auriu	• precipitatul este solubil în $CHCl_3$, alcool şi HCl diluat
$HgCl_2$		$SnCl_2 + 2HgCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4$ precipitat alb $SnCl_2 + HgCl_{2(exces)} = SnCl_4 + Hg$ negru	• în exces de reactiv se obţine Hg metalic
$BiCl_3$ sau $Bi(NO_3)_3$	• NaOH	$3SnCl_2 + 2Bi(NO_3)_3 + 18NaOH =$ $2Bi + 3Na_2SnO_3 + 6NaCl + 6NaNO_3 + 9H_2O$ negru	• reacţia are loc în exces de NaOH

Tabel 10.5a.

Reacţii de identificare ale ionului de Sn^{4+}

Reactivul (1)	*Mediul de lucru* (2)	*Reacţia analitică* (3)	*Observaţii* (4)
H_2S	• acid	$[SnCl_6]^{2-} + 2H_2S = SnS_2 + 4H^+ + 6Cl^-$ precipitat galben	• SnS_2 este solubilă în HCl 6N • Sn(IV) nu precipită sub acţiunea H_2S în prezenţa $H_2C_2O_4$ (deosebire de Sb(III) şi As (III)) şi nici în prezenţă de HF sau

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

			H_3PO_4 în exces (deosebire de Sb(III) şi Sn(II))
NaOH	• bazic	$[SnCl_6]^{2-} + 4HO^- = Sn(OH)_4 + 6Cl^-$ precipitat alb $Sn(OH)_4 + 2NaOH = Na_2[Sn(OH)_6]$ solubil, incolor	• precipitatul se dizolvă în exces de reactiv şi în HCl concentrat (se obţine $H_2[SnCl_6]$)
NH_4OH	• slab bazic	$[SnCl_6]^{2-} + 4NH_4OH + 2NH_4^+ = Sn(OH)_4 + 6NH_4Cl$ precipitat alb	• reacţia are loc în prezenţă de NH_3-NH_4Cl • în exces de alcalii, carbonaţi alcalini sau NH_3-săruri de amoniu, se obţine ionul complex, $[Sn(OH)_6]^{2-}$ (solubil)
Fe	• acid	$[SnCl_6]^{2-} + Fe = Sn^{2+} + Fe^{2+} + 6Cl^-$	• pentru identificarea ionului de Sn^{2+} vezi tabelul 10.5.
Zn	• HCl concentrat	$[SnCl_6]^{2-} + 4Zn + 4H^+ = SnH_4 + 4Zn^{2+} + 6Cl^-$	• într-un creuzet de porţelan se pun câteva picături de soluţie de Sn(IV), 1-2mL HCl conc. şi o granulă de Zn. Soluţia se pune într-o eprubetă cu apă rece, care se introduce în flacăra încoloră a becului de gaz. La suprafaţa lichidului se aprind scântei de culoare albastru-deschis.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel 10.6.

Reacţii de identificare ale ionului de As^{3+}

Reactivul (1)	*Mediul de lucru* (2)	*Reacţia analitică* (3)	*Observaţii* (4)
H_2S	• acid	$2H_3AsO_3 + 6HCl = 2AsCl_3 + 6H_2O$ $2AsCl_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6HCl$ precipitat galben	• precipitatul este solubil în $(NH_4)_2S$, hidroxizi alcalini, NH_4OH, $(NH_4)_2CO_3$
$AgNO_3$	• neutru	$AsO_3^{3-} + 3Ag^+ = Ag_3AsO_3$ precipitat galben	• precipitatul este solubil în HNO_3 şi NH_3
I_2	• HCO_3^-	$AsO_3^- + I_2 + H_2O = AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+$	• are loc decolorarea soluţiei de I_2 • în mediu alcalin sau amoniacal şi în prezenţa altor oxidanţi . (H_2O_2, $KMnO_4$) ionul de AsO_3^{3-} este, de asemenea, oxidat la AsO_4^{3-}
$CuSO_4$	• alcalin	$H_3AsO_3 + CuSO_4 = CuHAsO_3 + H_2SO_4$ precipitat verde-gălbui $CuHAsO_3 + NaOH = CuNaAsO_3 + H_2O$ solubil albastru	• reacţia are loc în prezenţa unei cantităţi mici de hidroxid alcalin • precipitatul se dizolvă în exces de NaOH

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel 10.6a.

Reacţia de identificare a ionului de As(V)

Reactivul (1)	*Mediul de lucru* (2)	*Reacţia analitică* (3)	*Observaţii* (4)
H_2S	• acid	$H_3AsO_4 + 5HCl = AsCl_5 + 4H_2O$ $2AsCl_5 + 5H_2S = As_2S_5 + 10HCl$ precipitat galben	• precipitatul este solubil în $(NH_4)_2S$, NH_4OH, $(NH_4)_2CO_3$, hidroxizi alcalini, HNO_3 concentrat
$AgNO_3$	• neutru	$AsO_4^{3-} + 3Ag^+ = Ag_3AsO_4$ precipitat brun-roşcat	• precipitatul este solubil în acizi minerali şi în NH_3, dar este insolubil în CH_3COOH (diferenţă faţă de Ag_3AsO_3)
KI	• acid	$AsO_4^{3-} + 2I^- + H^+ = AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$ brun	• reacţia are loc în mediu puternic acid
$MgCl_2 + NH_3$	• NH_4Cl	$AsO_4^{3-} + NH_4^+ + Mg^{2+} = MgNH_4AsO_4$ precipitat alb cristalin	• se adaugă NH_4Cl până la dizolvarea precipitatului de $Mg(OH)_2$
$(NH_4)_2MoO_4$	• HNO_3 concentrat	$H_3AsO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 =$ $(NH_4)_3H_4[As(Mo_2O_7)_6] + 21NH_4NO_3 + 10H_2O$ precipitat galben cristalin	• reacţia are loc în mediu de HNO_3 conc., la fierbere şi în exces de $(NH_4)_2MoO_4$ • precipitatul este insolubil în HNO_3 conc., dar solubil în NH_3 şi hidroxizi alcalini

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel 10.6b.

Reacţii redox comune ionilor de As(III) şi As(V)

Reactivul (1)	*Mediul de lucru* (2)	*Reacţia analitică* (3)	*Observaţii* (4)
Sn^{2+}	• HCl	$AsO_3^{3-} + 6H^+ = As^{3+} + 3H_2O$ $2As^{3+} + 3Sn^{2+} = 2As + 3Sn^{4+}$ brun	• reacţia are loc în mediu de HCl, la cald • are loc reducerea As^{3+} la As metalic (brun)
$Zn + H_2SO_{4(dil.)}$	• acid	$AsCl_3 + 3Zn + 3HCl = AsH_3\uparrow + 3ZnCl_2$ $2AsH_3 \xrightarrow{t^0C} 2As + 3H_2$	• în absenţa aerului şi la încălzire, AsH_3 se descompune cu formarea unei oglinzi metalice, negru-brun*
Zn metalic în mediu acid	• acid	$AsCl_3 + 3Zn + 3HCl = AsH_3 + 3ZnCl_2$	• AsH_3 colorează $AgNO_3$ în galben prin formarea de $Ag_3As{\cdot}3AgNO_3$**

* ***Proba Marsh-Liebig:***

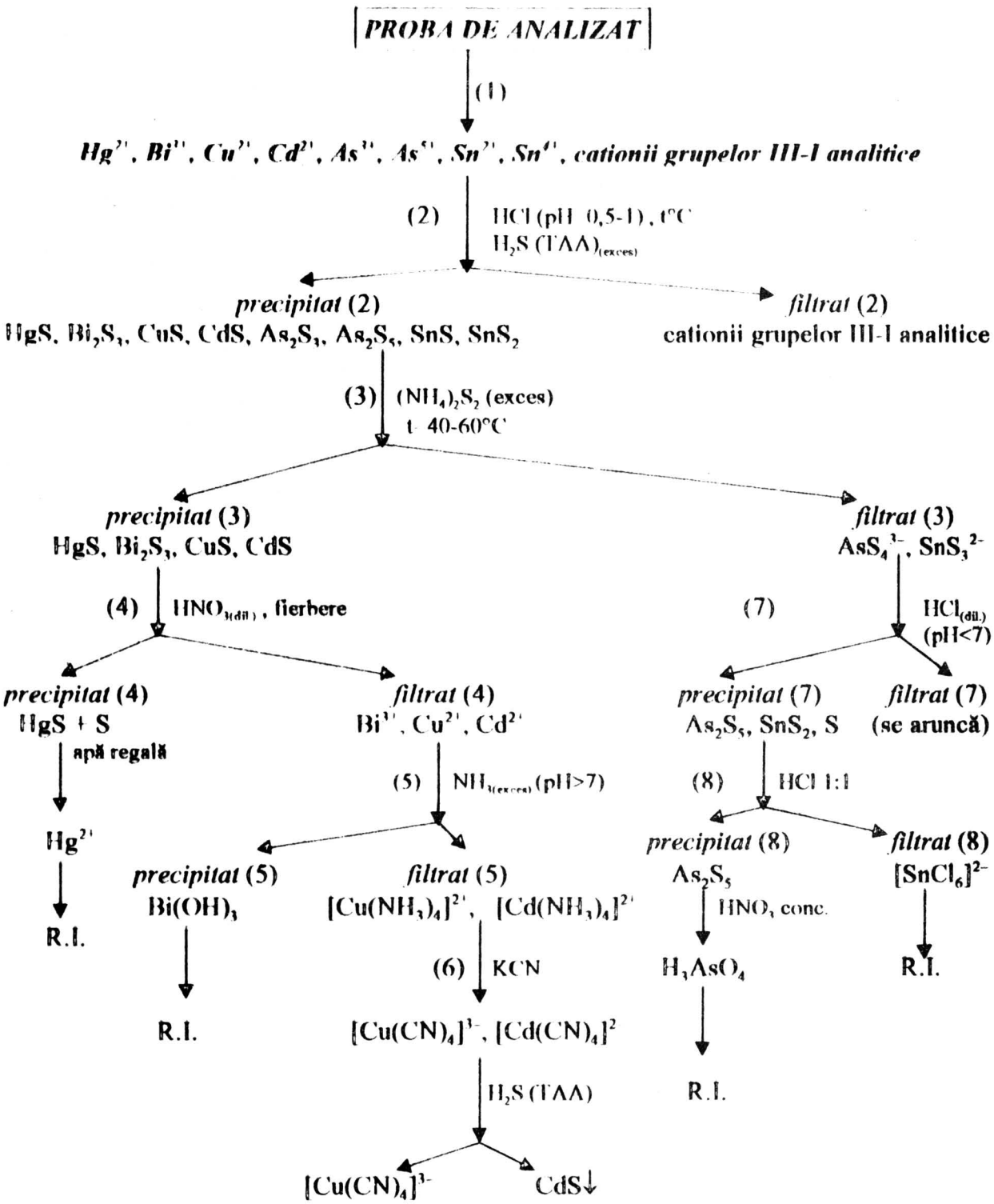
Într-o eprubetă se introduc: H_2SO_4 diluat (1:4), Zn metalic şi soluţia sării de arsen. Eprubeta se închide cu un dop prin care trece un tub efilat, îndoit. Se încălzeşte eprubeta şi se lasă 1-2 minute pentru ca tot aerul să iasă prin tubul efilat. Apoi se dă foc, cu grijă, la capătul tubului efilat astfel încât gazul ce iese din eprubetă să se îndrepte către o capsulă de porţelan. AsH_3 se descompune cu formare de As metalic care se depune pe capsula de porţelan. Oglinda de As se dizolvă în NaClO.

$$2As + 5NaClO + 6NaOH = 2Na_3AsO_4 + 5NaCl + 3H_2O$$

** ***Proba Gutzeit:***

Proba Gutzeit se efectuează ca şi proba Marsh-Liebig, cu deosebirea că în locul tubului efilat se aşează, la gura eprubetei o hârtie de filtru îmbibată cu $AgNO_3$. AsH_3 colorează $AgNO_3$ în galben, prin formarea de $Ag_3As{\cdot}3AgNO_3$, care, în timp, se descompune în Ag metalic (negru).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Etapa 1. Dizolvarea probei. Datorită hidrolizei puternice a unor săruri ($BiCl_3$, $SnCl_2$, $SnCl_4$, etc.) dizolvarea probei este mai dificilă decât în cazul în care avem doar cationi din grupele I-III analitice. Inițial se încearcă dizolvarea probei în apă și apoi în amestec apă-HCl diluat. Dacă nu se dizolvă se va proceda astfel: într-un pahar Berzelius peste 0,2-0,3g substanță solidă se adaugă 5-6 mL HCl concentrat. Se încălzește ușor, până la dizolvare și apoi se diluează cu 5-10 mL apă distilată.

Etapa 2. Separarea cationilor din grupa a-IV-a analitică de cationii grupelor III-I analitice. În soluția obținută se adaugă 5-10 mL soluție de tioacetamidă 2% și se reglează pH-ul cu o soluție de NH_4 2N la valoarea 0,5-1. Se fierbe 5-10 minute, după care se filtrează. În filtrat se verifică dacă precipitarea catinilor a fost făcută cantitativ (într-o eprubetă, se pun 0,5-1 mL de filtrat, se diluează la dublu cu apă distilată, se adaugă TAA și se încălzește la fierbere). Precipitatul (2) de pe hârtia de filtru conține sulfurile cationilor din grupa a-IV-a analitică, iar filtratul (2) cationii din grupele inferioare, care se prelucrează conform celor indicate în schemele 3.3.4. și 3.4.5.

Etapa 3. Separarea sulfurilor bazice (HgS, CuS, CdS, Bi_2S_3) de sulfurile acide (As_2S_3, As_2S_5, SnS, SnS_2) prin dizolvarea în polisulfură. Precipitatul (2) de pe hârtia de filtru este tratat cu 5-10 mL soluție de polisulfură de amoniu și este trecut, după perforarea hârtiei de filtru și prin antrenare cu o baghetă, într-un pahar curat. Se încălzește amestecul ușor, la 50-60°C, și apoi se filtrează. *Nu se dizolvă* și rămân sub formă de precipitate (3) sulfurile bazice. *Sulfurile acide se dizolvă sulfurile*, cu formarea de tiosăruri în stările de oxidare superioare (filtratul (3)) :

$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2S_2 \rightarrow 2(NH_4)_3AsS_4 + S$$
$$As_2S_5 + 3(NH_4)_2S_2 \rightarrow 2(NH_4)_3AsS_4 + 3S$$

Analog se comportă și sulfurile de staniu

Etapa 4. Separarea ionului de Hg^{2+} de ionii Bi^{3+}, Cu^{2+} și Cd^{2+} prin dizolvarea selectivă a sulfurilor cu $HNO_{3(dil.)}$ la fierbere. Precipitatul (3) este spălat cu apă distilată. Se perforează apoi hârtia de filtru, iar precipitatul este antrenat cu 5-10mL HNO_3 diluat, într-un pahar curat. Amestecul se fierbe câteva minute. Rămâne sub formă de precipitat HgS. CuS, CdS, Bi_2S_3 *se dizolvă* conform reacției:

$$3MS + 8HNO_3 \rightarrow 3M(NO_3)_2 + 2NO + 3S + 4H_2O$$

Se filtrează pentru separarea HgS.

Identificarea ionului de Hg^{2+}. Precipitatul (4) se dizolvă în apă regală (asemănător cu dizolvarea CoS și NiS), iar în soluția neutralizată, cu Na_2CO_3 solid se identifică ionul de Hg^{2+} (vezi reacțiile de identificare a ionului de Hg^{2+}).

Etapa 5. Separarea ionului de Bi^{3+} de ionii de Cu^{2+} și Cd^{2+}. În filtratul azotic (4) se adaugă NH_4 în exces, până la miros slab, dar persistent de amoniac, când precipită $Bi(OH)_3$. Ionii de Cu^{2+} și Cd^{2+} rămân în soluție (filtratul (5)) sub formă de tetraamine solubile $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (albastru) și $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ (incoloră).

Identificarea ionului de Bi^{3+}. O parte din precipitatul (5) se tratează cu stanit alcalin. O altă parte se dizolvă în *HNO_3 diluat*, iar în soluție se efectuează alte reacții de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

identificare a ionului de Bi^{3+}.

Etapa 6. Identificarea ionului de Cd^{2+}. Dacă proba conține Cu — filtratul (5) este colorat în albastru. Se adaugă într-o porțiune din soluție KCN, până la decolorare apoi tioacetamidă și se încălzește la fierbere. Apariția unui precipitat galben indică prezența ionului de Cd^{2+}:

$$2[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 10CN^- \rightarrow 2[Cu(CN)_4]^{3-} + 8NH_3 + (CN)_2 + 4K^+$$
$$[Cd(NH_3)_4]^{2+} + 4CN^- \rightarrow [Cd(CN)_4]^{2-} + 4NH_3 + 4K^+$$
$$[Cd(CN)_4]^{2-} + H_2S \rightarrow CdS + 4CN^- + 2H^+$$

Cianura de cadmiu fiind mai puțin stabilă (ionul de Cu^{2+} este mascat sub formă de cianură complexă cuproasă), la tratarea cu TAA (H_2S) precipită CdS.

Etapele 7 și 8. Separarea prin dizolvare selectivă a As^{5+} de ionii de Sn^{4+}. Filtratului (3) i se adaugă, sub agitare continuă, HCl până la reacție acidă (pH<7). Inițial se va descompune excesul de $(NH_4)_2S_2$ conform reacției:

$$(NH_4)_2S_2 + 2HCl \rightarrow 2NH_4Cl + H_2S + S$$

iar apoi se distrug tiosărurile și din soluție precipită sulfurile de As^{5+} și Sn^{2+}, intens colorate:

$$2(NH_4)_3AsS_4 + 6HCl \rightarrow As_2S_5 + 6NH_4Cl + 3H_2S$$
$$(NH_4)_2SnS_3 + 2HCl \rightarrow SnS_2 + 2NH_4Cl + H_2S$$

Se filtrează. Precipitatul (7) se tratează cu HCl concentrat sau cu HCl 1:1. În aceste condiții nu se dizolvă As_2S_5, dar se dizolvă sulfura Sn(IV), trecând în soluție sub formă de clorocomplex, $[SnCl_6]^{2-}$.

Identificarea arsenului. Precipitatul (8) de pe hârtia de filtru este antrenat, cu HNO_3 concentrat, într-un pahar curat. Se încălzește amestecul. Are loc dizolvarea As_2S_5:

$$3As_2S_5 + 10HNO_3 + 4H_2O \rightarrow 6H_3AsO_4 + 15S + 10NO$$

Datorită formării sulfului coloidal este necesară filtrarea soluției, iar în filtratul limpede se identifică ionul de As(V), fiind în mediu de HNO_3 concentrat, cu molibdat de amoniu (la încălzire).

Identificarea ionului de staniu. În filtratul (8), după diluare, se identifică ionul de Sn^{4+} sau ionul de Sn^{2+}.

3.5.7. Identificarea cationilor din grupa a-IV-a analitică în prezență

Dacă se asigură condiții optime de lucru, cationii din grupa a-IV-a analitică se pot identifica și în prezență. Astfel, din soluția slab acidă a substanței de analizat se iau porțiuni mici și se identifică fiecare ion.

Identificarea ionului de Cu^{2+}. Ionul de Cu^{2+} se identifică cu ***NH_3*** în exces când se obține o combinație complexă, solubilă, intens colorată în albastru, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, cu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$K_4[Fe(CN)_6]$ când se obține un precipitat roșu-maroniu.

Identificarea ionului de Bi^{3+}. Ionul de Bi^{3+} se poate identifica în prezență cu ***tiouree*** obținându-se un complex solubil, de culoare galbenă.

Identificarea ionului de Hg^{2+}. Ionul de Hg^{2+} se identifică prin reacția de reducere a acestuia pe o ***lamelă de Cu***; cu $SnCl_2$, în mediu neutru sau slab acid.

Identificarea ionului de arsen. Ionul de As(V) se identifică cu $(NH_4)_2MoO_4$, ***în mediu de HNO_3 concentrat și la încălzire***, când se formează un precipitat galben; ***H_2S în mediu de HCl concentrat***. Ionii de As(III) și As(V) se identifică prin efectuarea probei ***Marsh-Liebig,*** interferența ionului de stibiu fiind înlăturată prin dizolvarea arsenului obținut în NaClO.

Identificarea ionului de Sn^{2+}. Ionul de Sn^{2+} se poate identifica cu $HgCl_2$, în mediu neutru sau slab acid, când se obține Hg_2Cl_2 (precipitat alb).

3.5.8. Întrebări și probleme

1) De ce precipitarea sulfurilor cationilor din grupa a-IV-a analitică trebuie efectuată la pH≤ 0,5? Acestea nu precipită și la pH>0,5? Cum s-a ales acest pH?

2) Se știe că sărurile (azotații, clorurile, sulfații și acetații) cationilor din grupa a-IV-a analitică sunt solubile în apă. Cu toate acestea nu întotdeauna se obțin soluții limpezi. De ce și care sunt sărurile care creează probleme la dizolvarea lor ? Cum se procedează, în aceste cazuri, pentru aducerea în soluție și pentru precipitarea cu H_2S?

3) Care ion precipită sub formă de sulfură cu H_2S sau TAA chiar în mediu de HCl concentrat (≈12N) ?

4) Prezența anionilor PO_4^{3-} și $C_2O_4^{2-}$ îngreunează precipitarea și separarea cationilor din grupa a-IV-a analitică cu H_2S, de cationii grupelor I-III analitice ?

5) De ce după precipitarea cationilor din grupa a-IV-a analitică sub formă de sulfuri este necesară spălarea cu apă distilată a precipitatului ?

6) Să se arate care sunt asemănările și deosebirile la identificarea stibiului și arsenului cu ajutorul probei Marsh-Liebig.

7) Să se calculeze pH-ul de precipitare cantitativă a sulfurilor cationilor din grupa a-IV-a analitică, pe baza valorilor produselor de solubilitate ale acestora.

8) În cinci pahare Berzelius se găsesc, în soluție, unul din următorii cationi: Bi^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Sn^{2+}. Având la dispoziție următorii reactivi: NH_3 diluat, KI, KCN, KOH, $Na_2S_2O_3$ să se scrie câte o reacție de precipitare, precum și câte o reacție în urma căreia ionul de identificat se găsește sub formă solubilă.

9) Să se propună o schemă de separare a Cu^{2+} de Cd^{2+} și Bi^{3+} având la dispoziție reactivii: $Na_2S_2O_3$, HNO_3, NH_3.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

10) Care sulfură este mai greu solubilă, HgS sau Bi_2S_3 ?

Se dă: $P_{s_{HgS}} = 10^{-54}$, $P_{s_{Bi_2S_3}} = 10^{-73}$

11) În ce sens este deplasat echilibrul:

$$2Bi(OH)_3 + 3S^{2-} \Leftrightarrow Bi_2S_3 + 6HO^-$$

știind produsele de solubilitate: $P_{s_{Bi(OH)_3}} = 3 \cdot 10^{-40}$, $P_{s_{Bi_2S_3}} = 1 \cdot 10^{-73}$?

12) Să se calculeze pH ul la care ionii de Bi^{3+} sunt precipitați cantitativ sub formă de hidroxid.

Se dă: $P_{s_{Bi(OH)_3}} = 3,2 \cdot 10^{-40}$

Un ion metalic se consideră a fi practic total precipitat când concentrația sa în soluție după precipitare, nu depășește 10^{-5} ionig/L, deci $[Bi^{3+}] < 10^{-5}$ ionig/L.

$$P_{s_{Bi(OH)_3}} = [Bi^{3+}] \cdot [HO^-]^3 \rightarrow [HO^-] = \sqrt[3]{\frac{P_{s_{Bi(OH)_3}}}{[Bi^{3+}]}} = 3,17 \cdot 10^{-12}$$

$pOH = 11,5$

• pH ul de precipitare al ionului de bismut sub formă de $Bi(OH)_3$ este 2,5.

13) Se consideră echilibrul:

$$Cu^{2+} + 2I^- \Leftrightarrow CuI + 1/2I_2$$

În ce sens este deplasat știind:

$E_{0_{Cu^{2+}/Cu^+}} = 0,15V$, $E_{0_{I_2/I^-}} = 0,54V$, $P_{s_{CuI}} = 1 \cdot 10^{-12}$ și $c_{KI} = 10^{-1}M$?

Dacă CuI nu ar fi greu solubilă, echilibrul se deplasează spre stânga deoarece $E_{0_{I_2/I^-}} > E_{0_{Cu^{2+}/Cu^+}}$. În realitate echilibrul este deplasat spre dreapta, deoarece potențialul cuplului:

$$Cu^{2+} + e \Leftrightarrow Cu^+$$

$E = E_{0_{Cu^{2+}/Cu^+}} + \frac{0,059}{1} \lg \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]}$ este influențat de precipitarea ionului de Cu^+ sub formă de CuI.

Din $P_{s_{CuI}} = [Cu^+] \cdot [I^-] \rightarrow [Cu^+] = \frac{P_{s_{CuI}}}{[I^-]} = \frac{10^{-12}}{10^{-1}} \rightarrow [Cu^+] = 10^{-11}$ ionig/l

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

În aceste condiții potențialul devine:

$$E = 0,15 - 0,059\lg[Cu^{+}] + 0,059\lg[Cu^{2+}]$$

$$E = 0,8 + 0,059\lg[Cu^{2+}]$$ *și cuplul Cu^{2+}/Cu^{+} funcționează ca oxidant.*

14) În ce sens se deplasează echilibrul redox:

$$AsO_4^{3-} + 2I^{-} + 2H^{+} \Leftrightarrow AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$$

în mediu acid (pH=0) și în mediu de $NaHCO_3$?

Se dă: $E_{0_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}}} = 0,53V$, $E_{0_{I_2/2I^-}} = 0,54V$, $K_{a_1} = 10^{-6}$, $K_{a_2} = 10^{-10}$

Cuplurile redox sunt:

a) $$AsO_4^{3-} + 2e + 2H^{+} = AsO_3^{3-} + H_2O$$

al cărui potențial depinde de pH și se calculează cu relația (143a):

$$E = E_{0_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}}} - 0,059pH + \frac{0,059}{2}\lg\left[\frac{AsO_4^{3-}}{AsO_3^{3-}}\right]$$

$$E' = E_{0_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}}} - 0,059pH$$

• la pH=0 $$E = E_{0_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}}} = 0,53V$$

În *mediu de $NaHCO_3$*, adică la $pH = \frac{1}{2}pK_{a_1} + \frac{1}{2}pK_{a_2} = 8$

$$E' = 0,53 - 0,059 \cdot 8 = 0,06V$$

b) $$2I^{-} \Leftrightarrow I_2 + 2e^{-}$$

$$E = E_{0_{I_2/2I^-}} + \frac{0,059}{2}\lg\frac{[I_2]}{[I^-]^2}$$

al cărui potențial nu este influențat sensibil de pH.

♦ La pH=0 echilibrul redox inițial nu se găsește deplasat într-un sens sau altul, deoarece $E'_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}} \approx E_{0_{I_2/2I^-}}$

♦ În mediu de $NaHCO_3$, echilibrul este deplasat spre stânga, deoarece $E_{0_{I_2/2I^-}} > E'_{AsO_4^{3-}/AsO_3^{3-}}$, deci cuplul $I_2/2I^-$ funcționează ca oxidant.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

15) Cum se modifică solubilitatea CdS într-o soluție 10^{-1}M de KCN ?

Se dă: $P_{s_{CdS}} = 7 \cdot 10^{-28}$, $\beta_{4_{[Cd(CN)_4]^{2-}}} = 10^{17}$, $K_{a_{HCN}} = 10^{-9}$

Reacțiile care au loc sunt:

$$CdS \Leftrightarrow Cd^{2+} + S^{2-}$$
$$Cd^{2+} + 4KCN \Leftrightarrow [Cd(CN)_4]^{2-} + 4K^+$$

a) Solubilitatea în apă se calculează cu relația (89):

$$s = \sqrt{P_s} = \sqrt{7 \cdot 10^{-28}} \rightarrow s = 2{,}65 \cdot 10^{-14} \text{ moli/L}$$

b) În prezența KCN, solubilitatea se calculează cu relația (107):

$$s = \sqrt{P_s \cdot \alpha_{(CN^-)}}$$
$$\alpha_{(CN^-)} = 1 + \beta_1 [CN^-] + \ldots + \beta_4 [CN^-]^4 \approx \beta_4 [CN^-]^4$$
$$s = \sqrt{1 \cdot 10^{-28} \cdot 10^{13}} \rightarrow s = 0{,}84 \cdot 10^{-7} \text{ moli/L}$$

16) Să se calculeze concentrația la echilibru a ionilor de Cd^{2+} dintr-o soluție preparată prin dizolvarea a 0,02 moli de $CdCl_2$ în 100mL de NH_3 2M.

Se dă: $\beta_{[Cd(CN)_4]^{2-}} = 1{,}25 \cdot 10^7$

Se calculează concentrația ionului de Cd^{2+}:

$$c_{Cd^{2+}} = \frac{0{,}02}{0{,}1} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ ionig/L}$$

În soluție are loc echilibrul:

$$Cd^{2+} + 4NH_3 = [Cd(NH_3)_4]^{2+}$$

caracterizat de constanta de stabilitate:

$$\beta_4 = \frac{[Cd(NH_3)_4^{2+}]}{[Cd^{2+}] \cdot [NH_3]^4}$$

Deoarece $c_{NH_3} >> c_{Cd^{2+}}$ $\rightarrow$ $[Cd^{2+}]$ se calculează cu relația (83):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$[Cd^{2+}] = \frac{c_{Cd^{2+}}}{\beta_{[Cd(NH_3)_4]^{2+}} \cdot c^4_{NH_3}}$$

$$[Cd^{2+}] = \frac{2 \cdot 10^{-1}}{1,25 \cdot 10^{6} \cdot 2^4} \rightarrow [Cd^{2+}] = 10^{-11} \text{ ionig/L}$$

17) La 10^{-1} ionig/L soluție de $CuSO_4$ și de $CdCl_2$ se adaugă o soluție de KCN 1M și apoi se barbotează H_2S până la o concentrație de 10^{-1}M.

Se cere: a) să se scrie reacțiile chimice care au loc

b) să se calculeze pH-ul soluției de KCN

c) să se arate care dintre ionii prezenți precipită ca sulfură

Se dă: $P_{s_{CuS}} = 10^{-48}$, $P_{s_{CdS}} = 10^{-28}$, $\beta_{[Cd(CN)_4]^{2-}} = 10^{17}$, $\beta_{[Cu(CN)_4]^{3-}} = 10^{29}$

a) $Cd^{2+} + 4KCN = K_2[Cd(CN)_4] + 2K^+$

$Cu^{2+} + 6KCN = K_3[Cu(CN)_4] + (CN)_2 + 3K^+$

$[Cd(CN)_4]^{2-} + S^{2-} \rightarrow CdS + 4CN^-$

b) pH-ul soluției de KCN se calculează cu relația (42):

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{a_{HCN}} + \frac{1}{2} \lg c_{KCN} \rightarrow pH = 11,57$$

c) Pentru ca o sulfură de tip MS să precipite, trebuie ca $[M^{2+}] \cdot [S^{2-}] > P_{s_{MS}}$

• concentrația ionilor de Cd^{2+} și de Cu^+ se calculează cu relația (83), deoarece $c_{Cd^{2+}} = c_{Cu^+} = 10^{-1} << c_{KCN}$

$$[Cd^{2+}] = \frac{[Cd(CN)_4^{2-}]}{\beta_{[Cd(CN)_4^{2-}]} \cdot c_{KCN}} \rightarrow [Cd^{2+}] = 1 \cdot 10^{-18} \text{ ionig/L}$$

$$[Cu^+] = \frac{[Cu(CN)_4^{3-}]}{\beta_{[Cu(CN)_4^{3-}]} \cdot c_{KCN}} \rightarrow [Cu^+] = 1 \cdot 10^{-29} \text{ ionig/L}$$

• concentrația ionilor S^{2-} la pH=11,57 se calculează cu relația (23c) și este aproximativ egală cu $3 \cdot 10^{-5}$ ionig/L

♦ $[Cd^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 10^{-18} \cdot 3 \cdot 10^{-5} = 3 \cdot 10^{-23} > P_{s_{CdS}}$, *deci ionul de Cd^{2+} precipită sub formă de CdS în mediu de KCN, la pH=11,57.*

♦ $[Cu^+]^2 \cdot [S^{2-}] = (10^{-29})^2 \cdot 3 \cdot 10^{-5} = 3 \cdot 10^{-63} < P_{s_{Cu_2S}}$, *deci ionul de Cu^+ nu*

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

precipită sub formă de Cu_2S în mediu de KCN, la pH= 11,57.

18) La 5mL soluție de $CdCl_2$ 10^{-2} M s-au adăugat 5mL de soluție de NaOH 10^{-2} M. Să se arate dacă ionul de cadmiu precipită sub formă de $Cd(OH)_2$.

Se dă: $P_{s_{Cd(OH)_2}} = 1 \cdot 10^{-14}$

După amestecarea celor două soluții concentrația ionilor de Cd^{2+} și de HO^- se calculează cu relația (7):

$$\left[Cd^{2+}\right] = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{10} = 5 \cdot 10^{-3} M$$

$$\left[HO^-\right] = \frac{5 \cdot 10^{-2}}{10} = 5 \cdot 10^{-3} M$$

• pentru ca ionul de Cd^{2+} să precipite sub formă de $Cd(OH)_2$ trebuie ca $\left[Cd^{2+}\right]\left[HO^-\right]^2 > P_{s_{Cd(OH)_2}}$

$$\left[Cd^{2+}\right]\cdot\left[HO^-\right]^2 = 5 \cdot 10^{-3} \cdot \left(5 \cdot 10^{-3}\right)^2 = 1{,}25 \cdot 10^{-7} > P_{s_{Cd(OH)_2}} = 1 \cdot 10^{-14}$$

♦ Ionul de Cd^{2+} va precipita sub formă de $Cd(OH)_2$

19) Să se compare solubilitatea CuS cu cea a CdS într-o soluție de HCl 1M.

Se dă: $P_{s_{CdS}} = 10^{-28}$, $P_{s_{CuS}} = 4 \cdot 10^{-38}$, constantele de aciditate ale H_2S: $K_{a_1} = 8{,}9 \cdot 10^{-8}$, $K_{a_2} = 1{,}3 \cdot 10^{-13}$

Solubilitățile celor două sulfuri se calculează cu relația (106):

$$s_{CdS} = \sqrt{P_{s_{CdS}}\left(1 + \frac{\left[H_3O^+\right]}{K_{a_2}} + \frac{\left[H_3O^+\right]^2}{K_{a_2} \cdot K_{a_1}}\right)} \cong 8{,}36 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$s_{CuS} = \sqrt{P_{s_{CuS}}\left(1 + \frac{\left[H_3O^+\right]}{K_{a_2}} + \frac{\left[H_3O^+\right]^2}{K_{a_2} \cdot K_{a_1}}\right)} \cong 6{,}32 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

♦ Într-o soluție de HCl 1M, CuS este mai greu solubilă decât CdS.

20) Într-o soluție obținută prin dizolvarea a 0,00208g $CdSO_4$ și a 0,00161g $ZnSO_4$ în 10mL soluție se barbotează H_2S până la obținerea concentrației de 10^{-1}M. Să se calculeze pH-ul optim de separare al celor două sulfuri.

Se dă: $P_{s_{ZnS}} = 10^{-25}$, $P_{s_{CdS}} = 10^{-27}$, $M_{ZnSO_4} = 161$, $M_{CdSO_4} = 208$, $K_{a_1} = 10^{-6}$, $K_{a_2} = 10^{-15}$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- La început va precipita CdS deoarece $P_{s_{CdS}} < P_{s_{ZnS}}$
- Se consideră că, două sulfuri se separă cantitativ dacă a doua sulfură începe să precipite numai după ce prima a precipitat cantitativ.

Se calculează $c_{Zn^{2+}}$ și $c_{Cd^{2+}}$:

$$c_{Zn^{2+}} = \frac{m_d}{V \cdot M_{ZnSO_4}}, \quad c_{Zn^{2+}} = 10^{-3} M$$

$$c_{Cd^{2+}} = \frac{m_d}{V \cdot M_{CdSO_4}}, \quad c_{Cd^{2+}} = 10^{-3} M$$

Calcularea pH-ului de precipitare cantitativă a CdS se face cu relația (109a) (când concentrația Cd^{2+} rămasă în soluție este mai mică de 10^{-5} ionig/L):

$$pH = 11,5 + \frac{1}{2} lgP_{s_{CdS}} - \frac{1}{2} lg[Cd^{2+}]$$

$$pH = 11,5 - 13,5 + 2,5 \rightarrow pH = 0,5$$

iar ZnS începe să precipite la o valoare a pH-ului (când $c_{Zn^{2+}} = 10^{-3}$ ionig/L):

$$pH = 11,5 + \frac{1}{2} lgP_{s_{ZnS}} - \frac{1}{2} lgc_{Zn^{2+}}$$

$$pH = 11,5 - 12,5 + 1,5 \rightarrow pH = 0,5$$

♦ pH-ul optim de separare a ZnS și Cd^{2+} este 0,5.

21) La ce pH începe precipitarea ionilor de Cd^{2+} și de Zn^{2+} sub formă de sulfuri în absența și în prezența EDTA-ului?

Se dă: $[Zn^{2+}] = [Cd^{2+}] = 10^{-1}$ ionig/L, $[EDTA] = 10^{-1}$ M, $[H_2S] = 10^{-1}$ M, $P_{s_{ZnS}} = 10^{-25}$, $P_{s_{CdS}} = 10^{-27}$, $\beta_{ZnY^{2-}} = 10^{16}$, $\beta_{CdY^{2-}} = 10^{16}$

- În absența EDTA-ului pH-ul se calculează cu relația (109a):

- pentru CdS $\quad pH = 11,5 + \frac{1}{2} lgP_{s_{CdS}} - \frac{1}{2} lg[Cd^{2+}]$

$$pH = 11,5 - 13,5 + 1,5 = 0,5$$

- pentru ZnS $\quad pH = 11,5 + \frac{1}{2} lgP_{s_{ZnS}} - \frac{1}{2} lgc_{Zn^{2+}}$

$$pH = 11,5 - 12,5 + 1,5 = 0,5$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

• În prezența EDTA-ului se calculează mai întâi concentrațiile complecșilor de ordinul zero cu ajutorul relației (83):

$$[Zn^{2+}] = \frac{c_{Zn^{2+}}}{\beta_{ZnY^{2-}} \cdot c_{EDTA}} \rightarrow [Zn^{2+}] = \frac{10^{-3}}{10^{16} \cdot 10^{-1}} = 10^{-18} \text{ ionig/L}$$

$$[Cd^{2+}] = \frac{c_{Cd^{2+}}}{\beta_{CdY^{2-}} \cdot c_{EDTA}} \rightarrow [Cd^{2+}] = \frac{10^{-3}}{10^{16} \cdot 10^{-1}} = 10^{-18} \text{ ionig/L}$$

• pH-ul de precipitare al ZnS și CdS în prezența EDTA-ului se calculează cu relația (109a):

• pentru ZnS $$pH = 11{,}5 + \frac{1}{2} \lg P_{s_{ZnS}} - \frac{1}{2} \lg [Zn^{2+}] \rightarrow pH = 8$$

• pentru CdS $$pH = 11{,}5 + \frac{1}{2} \lg P_{s_{CdS}} - \frac{1}{2} \lg [Cd^{2+}] \rightarrow pH = 7$$

22) Să se arate dacă, într-o soluție saturată de $Cd(OH)_2$, echilibrul reacției de precipitare poate fi deplasat, în prezență de KCN, în sensul formării anionului complex de $[Cd(CN)_4]^{2-}$.

Se dau: $P_{s_{Cd(OH)_2}} = 1 \cdot 10^{-14}$, $\beta_{[Cd(CN)_4]^{2-}} = 10^{17}$, $c_{KCN} = 10^{-1}$ M

Are loc echilibrul:

$$Cd(OH)_2 + 4KCN = [Cd(CN)_4]^{2-} + 4KOH$$

• se calculează solubilitatea $Cd(OH)_2$ în absența și în prezența KCN:

• în absența KCN se aplică relația (89):

$$s = \sqrt[3]{\frac{P_{s_{Cd(OH)_2}}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{4}} \rightarrow s = 1{,}35 \cdot 10^{-5} \text{ moli/L}$$

• în prezența KCN se aplică relația (107) (în care se neglijează primii 4 termeni):

$$s = \sqrt[3]{\frac{P_{s_{Cd(OH)_2}}}{4}} \left(1 + \beta_{[Cd(CN)_4]^{2-}} \cdot [CN^-]^4\right)$$

$$s = \sqrt[3]{\frac{1 \cdot 10^{-14}}{4}} \left(1 + 10^{17} \cdot 10^{-4}\right) \rightarrow s = 2{,}92 \cdot 10^{-1} \text{ moli/L}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Din grupa a V-a analitică fac parte cationii Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}, Au^+, Cu^+, Tl^+. Aceşti cationi precipită sub acţiunea HCl diluat, ca reactiv de grupă, sub formă de cloruri greu solubile: AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, AuCl, CuCl, TlCl. Trebuie evitată utilizarea unui exces mare de HCl, deoarece acesta formează cu AgCl şi $PbCl_2$, complecşii solubili $[AgCl_2]^-$ şi respectiv $[PbCl_4]^{2-}$.

Deoarece ionii de Pb^{2+}, Ag^+ şi Hg_2^{2+} apar cu o frecvenţă mai mare în probele de analizat, aceştia se vor studia în continuare.

Clorura de plumb ocupă, în grupă, în ceea ce priveşte solubilitatea, o poziţie intermediară, solubilitatea ei depinzând mult de temperatură. Din această cauză ionul de Pb^{2+} poate fi considerat ca făcând parte atât din grupa a-V-a, cât şi din grupa a-IV-a analitică.

Majoritatea sărurilor de argint sunt greu solubile în apă. Este uşor solubil numai $AgNO_3$, iar Ag_2SO_4 are o solubilitate medie. Dintre combinaţiile greu solubile ale argintului, mai importante sunt: Ag_2O, AgX, AgCN, AgSCN, Ag_2CrO_4, AgS, Ag_3PO_4, etc. Pentru ionul de argint sunt caracteristice reacţiile de reducere la Ag metalic şi reacţiile de formare a unor combinaţii complexe.

Şi în cazul sărurilor mercuroase majoritatea sunt greu soubile. Derivaţii ionului Hg_2^{2+} se numesc combinaţii mercuroase, iar cele ale ionului de Hg^{2+}, mercurice. În ambele cazuri mercurul este bivalent, deosebirea constă în faptul că ionul de Hg_2^{2+} este format din doi ioni de Hg^{2+} legaţi între ei după schema –Hg Hg–. Această legătură nu este prea puternică şi, în soluţii apoase, sărurile mercuroase se descompun în timp:

$$Hg_2^{2+} \rightleftarrows Hg^{2+} + Hg \qquad (I)$$

În prezenţa reactivilor care formează cu ionul de Hg^{2+} combinaţii greu solubile sau puţin disociate, echilibrul (I) este practic deplasat total spre dreapta.

Plumbul se găseşte, în soluţie apoasă sub formă de Pb^{2+}, în mediu neutru sau acid şi sub formă de PbO_2^{2-} (plumbit) în mediu alcalin. Ionul de plumb formează atât săruri solubile, cu anionii azotat, acetat, tartrat, citrat, cât şi săruri greu solubile: $PbSO_4$, $PbCrO_4$, PbS, PbX_2.

3.6.2. Reacţii de identificare ale cationilor din grupa a-V-a analitică

Cationii grupei a-V-a analitică reacţionează cu o serie de reactivi anorganici şi mai puţin cu cei organici, formând compuşi cu proprietăţi asemănătoare. În tabelele 11.1–11.3 sunt prezentaţi reactivii mai importanţi utilizaţi pentru identificarea acestor cationi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 11.1.

Reacții de identificare ale ionului Ag^+

Reactivul (1)	*Mediul de lucru* (2)	*Reacția analitică* (3)	*Observații* (4)
HCl dil.	• HNO_3 dil.	$Ag^+ + Cl^- = AgCl$ (precipitat alb) $AgCl + 3Cl^- = [AgCl_4]^{3-}$ (complex solubil incolor) $AgCl + 2NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O$ (complex solubil incolor)	• precipitatul este insolubil în HNO_3, dar este solubil în exces de reactiv (cu formare de anioni complecși), NH_3, săruri de amoniu, KCN, $Na_2S_2O_3$
H_2S	• acid	$2Ag^+ + H_2S = Ag_2S + 2H^+$ (precipitat negru-brun) $3Ag_2S + 8HNO_3 = 6AgNO_3 + 3S + 2NO + 4H_2O$	• precipitatul este insolubil în HCl diluat și în NH_3, dar este solubil în HNO_3 diluat și în KCN (la fierbere)
KI	• HNO_3 dil.	$Ag^+ + I^- = AgI$ (precipitat alb-gălbui)	• precipitatul este insolubil în NH_3, dar se dizolvă în KCN și $Na_2S_2O_3$
NaOH	• bazic	$2Ag^+ + 2HO^- = Ag_2O + H_2O$ (precipitat negru)	• precipitatul este insolubil în exces de reactiv, dar solubil în HNO_3 diluat și NH_3
NH_3	• bazic	$2Ag^+ + 2NH_4OH = Ag_2O + 2NH_4^+ + H_2O$ (precipitat negru) $Ag_2O + 4NH_4OH = 2[Ag(NH_3)_2]OH + 3H_2O$ (complex solubil incolor)	• precipitatul este solubil în exces de reactiv

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(1)	(2)	(3)	(4)
KSCN	• HNO_3	$Ag^+ + SCN^- = AgSCN$ precipitat alb $AgSCN + SCN^- = [Ag(SCN)_2]^-$ complex solubil incolor	• precipitatul este solubil în exces de reactiv și în NH_3, dar este insolubil în HNO_3 diluat
Na_2HPO_4	• neutru	$3Ag^+ + HPO_4^{2-} = Ag_3PO_4 + H^+$ precipitat galben $Ag_3PO_4 + 6NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]_3PO_4 + 6H_2O$ complex solubil	• precipitatul este solubil în NH_3 și HNO_3 dil.
K_2CrO_4	• neutru	$2Ag^+ + K_2CrO_4 = Ag_2CrO_4 + 2K^+$ precipitat roșu-brun	• interferă: Ba^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+} • solubil în HNO_3, NH_3, CN^-
$FeSO_4$	• neutru	$Ag^+ + Fe^{2+} = Ag + Fe^{3+}$ negru-cenușiu	• are loc reducerea Ag
Fe sau Zn metalic		$2Ag^+ + Fe = 2Ag + Fe^{2+}$ negru-cenușiu	• reacția are loc și în prezența zincului
CH_2O	• NH_3	$2[Ag(NH_3)_2]^+ + CH_2O + 2H_2O =$ $2Ag + HCOONH_4 + 2NH_4^+ + NH_4OH$ negru-cenușiu	• reacția se efectuează pe baie de apă • pe pereții eprubetei se depune Ag [illegible] sub formă de [illegible] strălucitoare
$S{=}C(N{=}N{-}C_6H_5)(NH{-}NH{-}C_6H_5)$ Ditizonă	• acid	$S{=}C(N{=}N{-}C_6H_5)(N{-}NH{-}C_6H_5)$ ⇌ Ag galben-intens	• compusul este extractibil în CCl_4

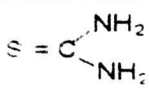
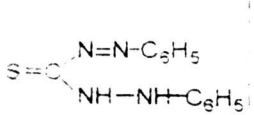
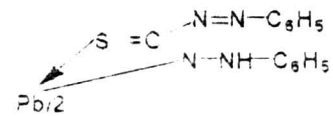
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel 11.2.

Reacţii de identificare ale ionului de Pb^{2+}

Reactivul (1)	*Mediul de lucru* (2)	*Reacţia analitică* (3)	*Observaţii* (4)
HCl	• acid	$Pb^{2+} + 2Cl^- = PbCl_2$ (precipitat alb) $PbCl_2 + 2Cl^- = [PbCl_4]^{2-}$ (complex solubil incolor)	• precipitatul se dizolvă în apă fierbinte şi în HCl (cu formarea unor anioni complecşi)
H_2S	• acid	$Pb^{2+} + H_2S = PbS + 2H^+$ (precipitat negru)	• PbS este insolubil în HCl şi H_2SO_4 diluat, dar se dizolvă în HNO_3 diluat la fierbere.
KI	• neutru	$Pb^{2+} + 2I^- = PbI_2$ (precipitat galben)	• precipitatul este solubil în apă la fiebere, iar prin răcire apar cristale galben-sidefii
NaOH	• bazic	$Pb^{2+} + 2HO^- = Pb(OH)_2$ (precipitat alb) $Pb(OH)_2 + 2HO^- = PbO_2^{2-} + 2H_2O$	• precipitatul este solubil în exces de reactiv cu formarea anionului PbO_2^{2-}
NH_3	• bazic	$PbCl_2 + NH_4OH = PbOHCl + NH_4Cl$ (precipitat alb)	• precipitatul este insolubil în exces de reactiv
Na_2HPO_4	• neutru	$3Pb^{2+} + 2HPO_4^{2-} = Pb_3(PO_4)_2 + 2H^+$ (precipitat alb)	• precipitatul este uşor solubil în HNO_3 diluat şi în alcalii şi cu solubilitate medie în CH_3COOH

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(1)	(2)	(3)	(4)
K_2CrO_4	• neutru	$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} = PbCrO_4$ precipitat galben	• precipitatul este insolubil în CH_3COOH și HNO_3 diluat (deosebire de Ba^{2+} și Bi^{3+}) și în NH_3 (deosebire de Ag^+)
H_2SO_4 dil.	• bazic	$Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_4$ precipitat alb	• precipitatul este solubil în H_2SO_4 și HCl concentrat, în soluții concentrate de hidroxizi alcalini (deosebire de Ba^{2+})
H_2O_2	• NaOH	$Pb^{2+} + 2HO^- + H_2O_2 \xrightarrow{t^0C} PbO_2 + 2H_2O$ precipitat brun închis	• reacția se efectuează la cald
 Tiouree	• HNO_3	$2Pb(NO_3)_2 \cdot 1SC(NH_2)_2$ precipitat alb	• se obțin cristale albe aciculare
 Ditizonă	• neutru sau slab alcalin	 roșu-cărămiziu	• compusul este extractibil în CCl_4

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel 11.3.

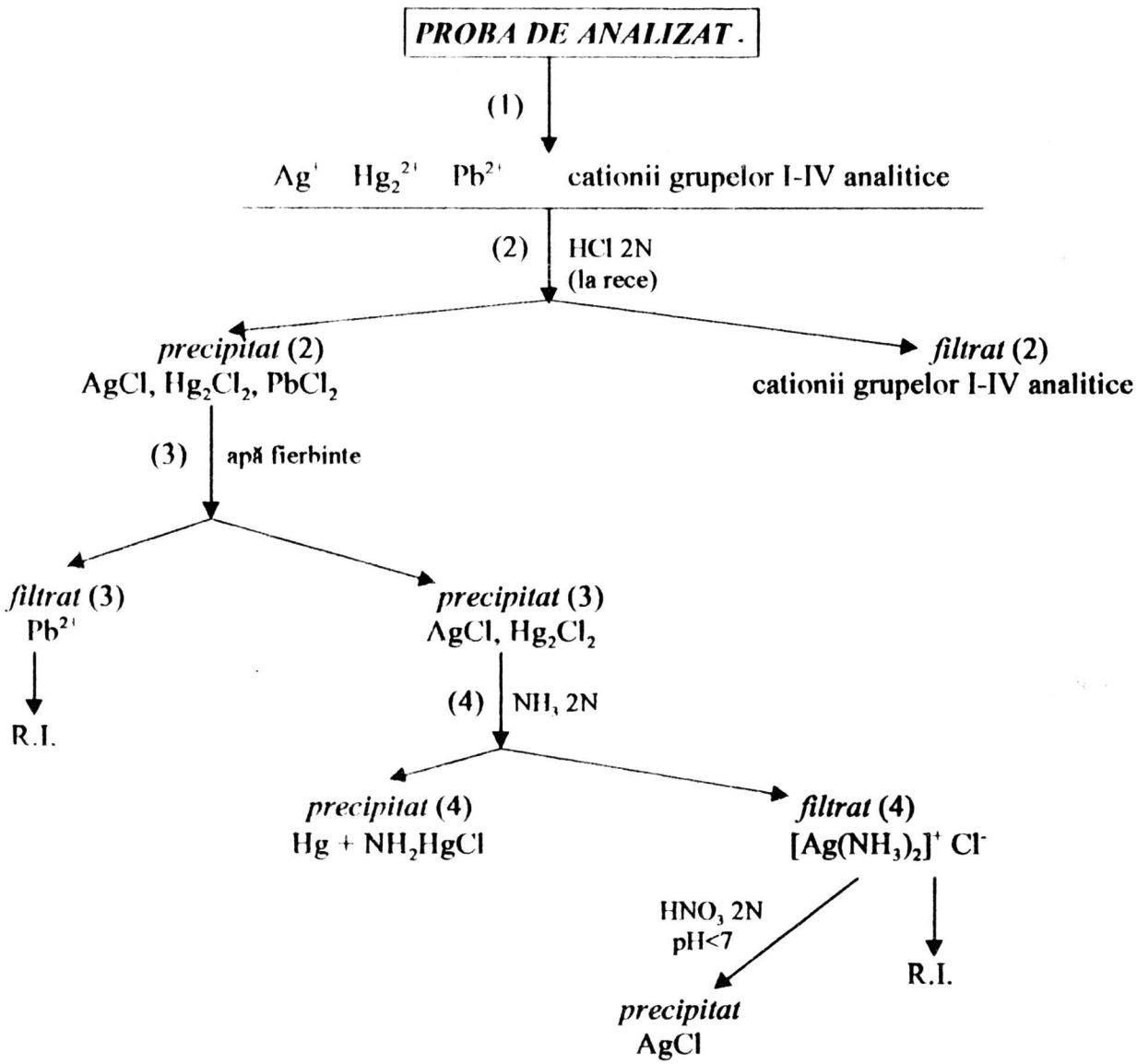
Reacţii de identificare ale ionului de Hg_2^{2+}

Reactivul (1)	*Mediul de lucru* (2)	*Reacţia analitică* (3)	*Observaţii* (4)
HCl	• acid	$Hg_2^{2+} + 2Cl^- = Hg_2Cl_2$ (precipitat alb) $3Hg_2Cl_2 = 3HgCl_2 + 3Hg\downarrow$ (cenuşiu) (A) $+ 8HNO_3$ $3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$	• Hg_2Cl_2 este insolubil în exces de reactiv, dar este solubil în HNO_3 (deosebire de AgCl) • Hg_2Cl_2 se descompune parţial în $HgCl_2$ şi Hg (în mediu de HNO_3 echilibrul (A) este deplasat practic total spre dreapta, cu dizolvarea Hg_2Cl_2)
H_2S	• acid	$Hg_2^{2+} + H_2S = HgS + Hg + 2H^+$ (precipitat negru)	• nu precipită Hg_2S, deoarece HgS este mai greu solubilă
KI	• neutru	$Hg_2^{2+} + 2I^- = Hg_2I_2$ (precipitat verde-gălbui)	• în exces de KI, Hg_2I_2 se descompune obţinându-se Hg metalic şi HgI_2.
NaOH	• bazic	$Hg_2^{2+} + 2HO^- = Hg_2O + H_2O$ (precipitat negru)	• precipitatul se dizolvă în HNO_3

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(1)	(2)	(3)	(4)
NH_3	• bazic	$2Hg_2(NO_3)_2 + 4NH_3 + H_2O = O(Hg)_2NH_2NO_3 + 2Hg + 3NH_4OH$ (precipitat alb; cenușiu) $Hg_2Cl_2 + 2NH_3 = NH_2HgCl + Hg + NH_4Cl$ (precipitat alb; negru)	• reacția se utilizează și pentru identificarea ionului de NH_4^+ • precipitatul (NH_2HgCl + Hg) se dizolvă în HNO_3 concentrat, la fierbere și în apă regală
K_2CrO_4	• neutru	$Hg_2^{2+} + K_2CrO_4 = Hg_2CrO_4 + 2K^+$ (precipitat roșu)	• precipitatul este greu solubil în HNO_3
$SnCl_2$	• neutru	$Hg_2^{2+} + Sn^{2+} = 2Hg + Sn^{4+}$ (negru-cenușiu)	• reacția se efectuează pe hârtie de filtru
Cu metalic	• neutru	$Cu + Hg_2^{2+} = 2Hg + Cu^{2+}$ (cenușiu)	• pe o plăcuță de cupru se pun 1-2 picături de soluție de Hg_2^{2+}. Apare o pată cenușie (amalgam de cupru) care dispare la încălzire

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Etapa 1. Dizolvarea probei. Proba se dizolvă în apă distilată sau în apă și 1-2 picături de HNO_3 diluat.

Etapa 2. Separarea cationilor din grupa a-V-a analitică de cationii din grupele IV-I analitice. Soluției obținute i se adaugă, la rece și sub agitare, HCl 2N, până la precipitarea cantitativă a ionilor de Ag^+, Hg_2^{2+} și Pb^{2+} sub ***formă de cloruri*** (precipitat 2). Se filtrează. În soluție (filtrat 2) se vor găsi cationii din grupele IV-I analitice.

Etapa 3. Separarea ionului de Pb^{2+} de ionii de Ag^+ și Hg_2^{2+}. Precipitatul (2) de pe hârtia de filtru se spală cu volume mici de apă distilată fierbinte. Clorura de plumb se dizolvă (filtrat 3), iar ionii de Ag^+ și de Hg_2^{2+} rămân pe hârtia de filtru sub formă de cloruri (precipitat 3).

Identificarea ionului de Pb^{2+}. Ionul de Pb^{2+} se identifică din filtratul (3) cu reacțiile date în tabelul II.2.

Etapa 4. Separarea ionului de Ag^+ de ionul de Hg_2^{2+}. Peste precipitatul (3), aflat pe hârtia de filtru se adaugă soluție de NH_3 2N. AgCl se dizolvă și trece în soluție sub formă de amină complexă, $[Ag(NH_3)_2]Cl$ (filtrat 4), iar Hg_2Cl_2 se transformă în precipitatul (4) negru, format din NH_2HgCl și Hg, conform reacțiilor:

$$AgCl + 2NH_4OH = [Ag(NH_3)_2]^+Cl^- + 2H_2O$$
$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 = NH_2HgCl + Hg + NH_4Cl$$

În filtratul (4) se identifică ionul de Ag^+, cu KI sau se reprecipită AgCl cu HNO_3 2N (pH<7).

3.6.5. Identificarea cationilor din grupa a-V-a analitică în prezență

Identificarea ionului de Ag^+. Ionul de Ag^+ se identifică în prezența celorlalți cationi din grupa a-V-a analitică prin reacțiile acestuia cu ***KCl, KBr, KI, în mediu de HNO_3 diluat.*** Se studiază apoi solubilitatea precipitatelor obținute, AgCl, AgBr, AgI în ***NH_3 diluat, $(NH_4)_2CO_3$ sau KCN.***

$$Ag^+ + Cl^- = \underset{\text{precipitat alb}}{AgCl}$$

$$AgCl + 2NH_4OH = \underset{\substack{\text{complex solubil}\\ \text{incolor}}}{[Ag(NH_3)_2]^+Cl^-} + 2H_2O$$

$$AgCl + 2KCN = \underset{\substack{\text{complex solubil}\\ \text{incolor}}}{K[Ag(CN)_2]} + KCl$$

Identificarea ionului de Pb^{2+}. Ionul de Pb^{2+} se poate identifica în prezența celorlalți cationi din grupa a-V-a analitică prin reacția cu ***KI*** când se formează un precipitat galben intens, solubil la cald, iar prin răcirea soluției are loc reprecipitarea iodurii sub formă de paiete de culoare galbenă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$Pb^{2+} + 2I^- = \underset{\text{precipitat galben}}{PbI_2}$$

$$PbI_2 + 2I^-_{(exces)} = \underset{\text{complex solubil}}{[PbI_4]^{2-}}$$

Identificarea ionului de Hg_2^{2+}. Ionul de Hg_2^{2+} poate fi identificat în prezență prin reacția cu ***NH_3 diluat***, când se obține un precipitat negru; sau prin ***depunerea pe o plăcuță de cupru***, se obține o pată cenușie (amalgam de cupru), care la încălzire dispare.

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 = \underset{\text{precipitat alb}}{NH_2HgCl} + \underset{\text{negru}}{Hg} + NH_4Cl$$

$$Hg_2^{2+} + Cu = \underset{\text{negru-cenușiu}}{2Hg} + Cu^{2+}$$

3.6.6. Întrebări și probleme

1) De ce acidul clorhidric este folosit ca reactiv pentru separarea ionilor Ag^+, Hg_2^{2+} și Pb^{2+} de cationii grupelor IV-I analitice?

2) Cationii grupei a-V-a analitică formează sau nu sulfuri greu solubile cu H_2S?

3) De ce la precipitarea cationilor din grupa a-V-a nu se recomandă adăugarea unui exces mare de HCl?

4) Ce se întâmplă dacă precipitarea cationilor grupei a-V-a cu HCl se realizează la cald?

5) Se consideră următorii reactivi: NH_3, HNO_3, H_2SO_4. Să se propună câte o metodă de identificare, eventual pe bază de schemă, a ionilor Ag^+, Hg_2^{2+} și Pb^{2+} din amestecuri binare și din amestec ternar.

6) Care este concentrația maximă de anion Cl^- pentru ca solubilitatea AgCl să fie minimă și care este valoarea ei?

Se dă : $P_{s_{AgCl}} = 10^{-10}$, $\beta_{1_{[AgCl]}} = 10^4$, $\beta_{2_{[AgCl_2^-]}} = 10^7$

Din relația (102) rezultă:

$$[Cl^-] = \sqrt{\frac{1}{\beta_2}} = 10^{-3,5} \text{ ionig/L}$$

iar din relația (100a) se calculează solubilitatea minimă a AgCl:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$s = \frac{P_s}{[Cl^-]}\left\{1 + \beta_1[Cl^-] + \beta_2[Cl^-]^2\right\} = 1{,}6 \cdot 10^{-6}\ \text{moli/l}$$

7) **a.** Să se calculeze concentrația speciilor de echilibru într-o soluție obținută prin amestecarea a 10 mL soluție de $AgNO_3$ 10^{-2} M cu 90 mL soluție de NH_3 1M.
b. Dacă în soluția de mai sus se adaugă 10^{-3} moli de KCl, K_2CrO_4 sau KI, în ce caz se formează precipitat?
Se dă: $K_1 = 10^3$, $K_2 = 10^4$, $P_{s_{AgCl}} = 10^{-10}$, $P_{s_{Ag_2CrO_4}} = 4 \cdot 10^{-12}$, $P_{s_{AgI}} = 10^{-16}$

a. Concentrațiile ionilor de Ag^+ și ale NH_3 în soluția obținută sunt:

$$c_{Ag^+} = \frac{10 \cdot 10^{-2}}{100} = 10^{-3}\ \text{ionig/L}$$

$$c_{NH_3} = \frac{90 \cdot 1}{100} = 9 \cdot 10^{-1}\ \text{mol/L}$$

Gradele de formare ale speciilor complexe la echilibru se calculează după relația generală (80):

$$\alpha_c = \frac{[ML_c]}{c_M} = \frac{\beta_c \cdot [L]^c}{\sum_0^N \beta_i \cdot [L]^i}$$

$$\alpha_0 = \frac{[Ag^+]}{c_{Ag^+}} = \frac{1}{8{,}109 \cdot 10^6} = 1{,}2 \cdot 10^{-7}$$

$$\alpha_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{c_{Ag^+}} = \frac{10^4 \cdot 9 \cdot 10^{-1}}{8{,}109 \cdot 10^6} = 1{,}08 \cdot 10^{-3}$$

$$\alpha_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{c_{Ag^+}} = \frac{10^7 \cdot 81 \cdot 10^{-2}}{8{,}109 \cdot 10^6} = 0{,}998$$

iar concentrațiile speciilor complexe la echilibru după relația (82) :

$$[ML_c] = \alpha_c \cdot c_{Ag^+}$$

$[Ag^+] = 1{,}2 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-3} = 1{,}2 \cdot 10^{-10}$ ionig/L
$[Ag(NH_3)^+] = 1{,}08 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-3} = 1{,}08 \cdot 10^{-6}$ ionig/L
$[Ag(NH_3)_2^+] = 0{,}998 \cdot 10^{-3} = 0{,}998 \cdot 10^{-3}$ ionig/L

Observație: Deoarece $c_{Ag^+} << c_{NH_3}$, concentrația ionului de Ag^+ la echilibru, în soluția amoniacală, se poate calcula foarte bine și cu relația (83) din constanta de stabilitate β_2 a

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

complexului amoniacal $[Ag(NH_3)_2^+]$

$$[Ag^+] = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{\beta_2 \cdot [NH_3]^2} = \frac{10^{-3}}{10^7 \cdot 81 \cdot 10^{-2}} = 1{,}2 \cdot 10^{-10} \text{ ionig/L}$$

b. Pentru a avea loc precipitarea AgCl, Ag_2CrO_4 sau a AgI trebuie ca produsul concentraţiilor ionilor în soluţie să fie mai mare decât produsul de solubilitate: concentraţia ionilor de Ag^+ este $1{,}2 \cdot 10^{-10}$ ionig/L, iar concentraţiile $[Cl^-] = [I^-] = [CrO_4^{2-}] = 10^{-2}$ moli/L.

AgCl $\quad 1{,}2 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-2} = 1{,}2 \cdot 10^{-12} < P_{s_{AgCl}}$ - nu precipită

Ag_2CrO_4 $\quad (1{,}2 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 10^{-2} = 1{,}44 \cdot 10^{-22} < P_{s_{Ag_2CrO_4}}$ - nu precipită

AgI $\quad 1{,}2 \cdot 10^{-10} \cdot 10^{-2} = 1{,}2 \cdot 10^{-12} > P_{s_{AgI}}$ - precipită

8) La 100 mL soluţie amoniacală se adaugă 10^{-3} moli de $AgNO_3$ şi 10^{-3} moli de KCl. Care trebuie să fie concentraţia, în NH_3, a soluţiei pentru a nu se forma precipitatul de AgCl ?

Se dă: $P_{s_{AgCl}} = 10^{-10}$, $\beta_{2_{[Ag(NH_3)_2]^+}} = 10^7$

$$Ag^+ + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^+$$
$$Ag^+ + Cl^- = AgCl$$

Concentraţia ionilor de Ag^+ şi de Cl^- sunt egale cu 10^{-2} moli/L.

Pentru a nu se forma precipitat de AgCl trebuie ca în soluţie $[Ag^+] < \frac{P_s}{[Cl^-]}$.

Deci $[Ag^+] < 10^{-8}$ ionig/L.

Din constanta de stabilitate rezultă:

$$[NH_3]^2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{\beta_2 \cdot [Ag^+]} \cong \frac{c_{Ag^+} - [Ag^+]}{\beta_2 \cdot [Ag^+]} \cong \frac{c_{Ag^+}}{\beta_2 \cdot [Ag^+]} \cong \frac{10^{-2}}{10^7 \cdot 10^{-8}} \cong 10^{-1} M$$

$$[NH_3] = 10^{-0{,}5} = 3 \cdot 10^{-1} \text{ moli/L}$$

9) Se consideră 100 mL soluţie care conţine anionii Cl^-, CrO_4^{2-} şi I^-. Care trebuie să fie raportul dintre concentraţiile lor ca ei să precipite concomitent, la adăugarea a 10^{-3} ionig de Ag^+ ?

Se dă: $P_{s_{AgCl}} = 10^{-10}$, $P_{s_{Ag_2CrO_4}} = 4 \cdot 10^{-12}$, $P_{s_{AgI}} = 10^{-16}$, $c_{Ag^+} = 10^{-2}$ ionig/L

Din relaţia (85) se calculează concentraţia anionilor Cl^-, CrO_4^{2-} şi I^- necesară începerii precipitării cu ionul Ag^+:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$[Cl^-] = \frac{P_{s_{AgCl}}}{[Ag^+]} = 10^{-8} \text{ionig/l}$$

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{P_{s_{Ag_2CrO_4}}}{[Ag^+]} = 4 \cdot 10^{-8} \text{ionig/L}$$

$$[I^-] = \frac{P_{s_{AgI}}}{[Ag^+]} = 10^{-14} \text{ionig/L}$$

Deci $[Cl^-] : [CrO_4^{2-}] : [I^-] = 1 : 4 : 10^{-6}$

10) O soluție conține un amestec de KCl, K_2CrO_4 și KI, în concentrații egale, 10^{-3} moli/L. Să se precizeze ordinea de precipitare a sărurilor de argint la adăugare de $AgNO_3$.
Se dă: $P_{s_{AgCl}} = 10^{-10}$, $P_{s_{Ag_2CrO_4}} = 4 \cdot 10^{-12}$, $P_{s_{AgI}} = 10^{-16}$

Concentrațiile ionilor de Ag^+ necesare începerii precipitării AgI, AgCl și Ag_2CrO_4 se calculează din produsele de solubilitate și sunt: 10^{-13}, 10^{-7}, respectiv $2 \cdot 10^{-4,5}$ ionigAg^+/L.
♦ Deci, precipită în ordinea: AgI, AgCl și Ag_2CrO_4.

11) O soluție 10^{-2} M de $Pb(NO_3)_2$ este tratată cu soluție de KCl. Care este concentrația minimă de KCl, necesară precipitării $PbCl_2$?
Se dă: $P_{s_{PbCl_2}} = 10^{-4}$

$$P_s = [Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2$$

$$[Cl^-] = \sqrt{\frac{P_s}{[Pb^{2+}]}} = 10^{-1} \text{moli/L}$$

12) Să se calculeze constantele condiționale de stabilitate ale complecșilor $[Ag(NH_3)_2]^+$ și $[Ag(CN)_2]^-$ la pH=3.
Se dă: $\beta_{2_{[Ag(NH_3)_2]^+}} = 10^7$, $\beta_{2_{[Ag(CN)_2]^-}} = 10^{21}$, $K_{a_{HCN}} = 10^{-9}$, $K_{b_{NH_3}} = 10^{-5}$

În soluție au loc echilibrele:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ = Ag^+ + 2NH_3$$
$$NH_3 + H_3O^+ = NH_4^+ + H_2O$$

$$[Ag(CN)_2]^- = Ag^+ + 2CN^-$$
$$CN^- + H_3O^+ = HCN + H_2O$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Se calculează $\alpha_{(H)}$ la pH=3 cu relația (71):

$$\alpha_{(H)} = 1 + \frac{[H_3O^+]}{K_a} = 1 + \frac{10^{-3}}{10^{-9}} = 10^6 \quad \text{(pentru ambele cazuri)}$$

Constantele condiționale se calculează cu relația (72) :

$$\beta_{(H)} = \frac{\beta}{\alpha^n_{(H)}}$$

$$\beta_{(H)[Ag(NH_3)_2]^+} = \frac{10^7}{(10^6)^2} = 10^{-5} \text{ (complexul este instabil)}$$

$$\beta_{(H)[Ag(CN)_2]^-} = \frac{10^{21}}{(10^6)^2} = 10^9$$

13) Să se calculeze solubilitatea în apă și într-o soluție acidă cu pH=1 a următoarelor săruri: PbS și $Pb_3(PO_4)_2$.

Se dau: $P_{s_{PbS}} = 10^{-29}$, $P_{s_{Pb_3(PO_4)_2}} = 10^{-32}$, constantele de aciditate ale H_2S: $K_{a_1} = 10^{-8}$, $K_{a_2} = 10^{-15}$, constantele de aciditate ale H_3PO_4: $K_{a_1} = 10^{-2}$, $K_{a_2} = 10^{-7}$, $K_{a_3} = 10^{-12}$

În apă:

pentru PbS $\quad s = \sqrt{P_{s_{PbS}}} = 3 \cdot 10^{-15}$ ionig / L

pentru $Pb_3(PO_4)_2$ $\quad s = \sqrt[5]{\frac{P_{s_{Pb_3(PO_4)_2}}}{3^3 \cdot 2^2}} = \sqrt[5]{\frac{10^{-32}}{27 \cdot 4}} \cong 10^{-7}$ mol / L

La pH=1 solubilitatea sărurilor se calculează cu relația (106) :

$$s = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m \cdot n^n} \cdot \alpha^n_{(H)}}$$

pentru PbS

$$s = \sqrt{P_s \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_2}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_2} \cdot K_{a_1}}\right)} \cong 3{,}16 \cdot 10^{-6} \text{ moli / L}$$

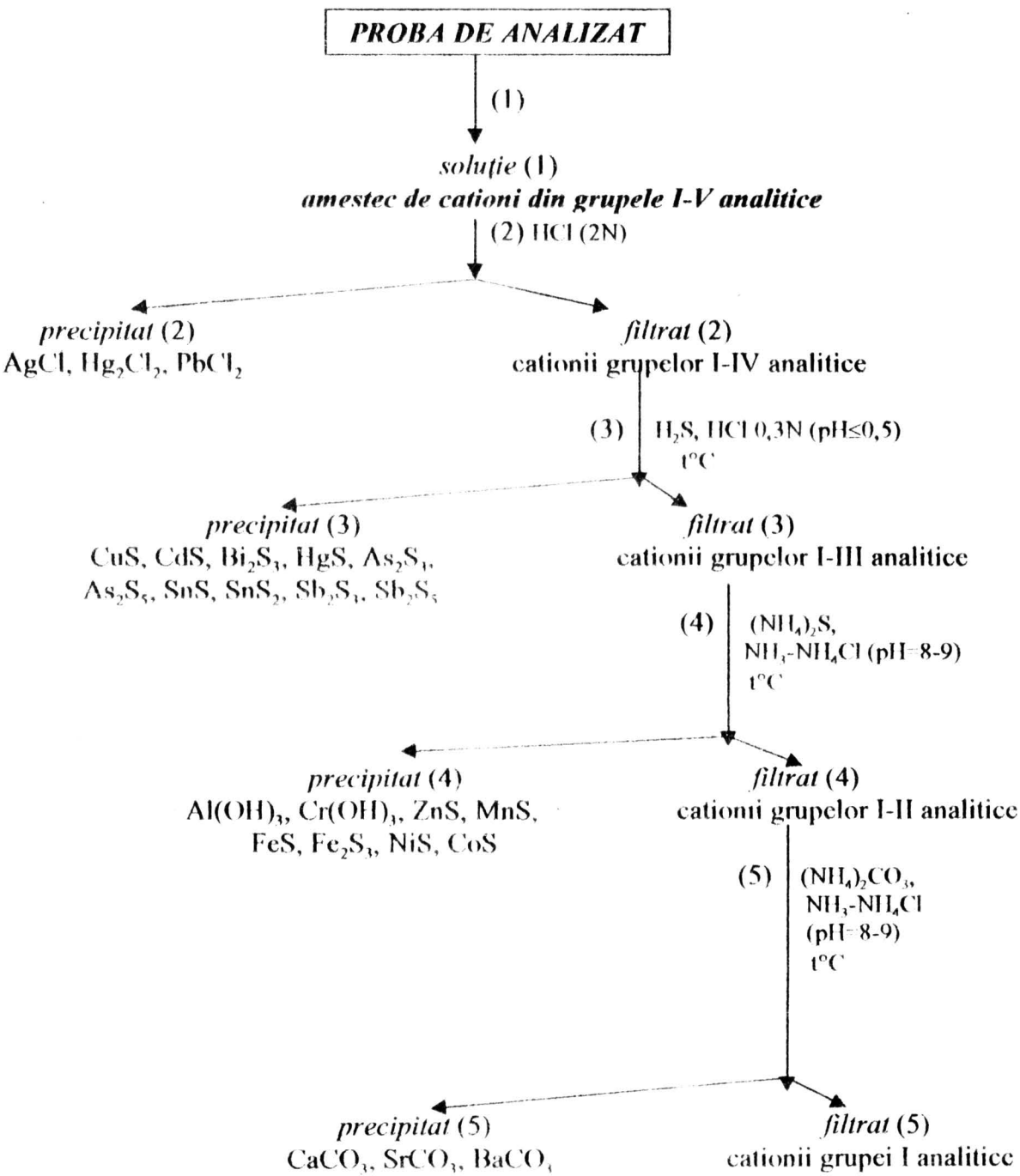
pentru $Pb_3(PO_4)_2$

$$s = \sqrt[5]{\frac{P_s}{2^2 \cdot 3^3} \left(1 + \frac{[H_3O^+]}{K_{a_3}} + \frac{[H_3O^+]^2}{K_{a_3} \cdot K_{a_2}} + \frac{[H_3O^+]^3}{K_{a_3} \cdot K_{a_2} \cdot K_{a_1}}\right)} \cong 6{,}2 \cdot 10^3 \text{ moli / L}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Analiza generală de cationi are la bază separarea cantitativă a cationilor pe grupe analitice conform schemei 3.7.1, şi prelucrarea ulterioară a fiecărei grupe după schemele 3.6.3., 3.5.5., 3.4.5., 3.3.4.

3.7.1. Schema de separare a unui amestec de cationi din grupele I-V analitice



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.7.2. Modul de lucru

Etapa 1. Dizolvarea probei de analizat. Într-o microeprubetă se ia o cantitate mică din proba de analizat şi se încearcă dizolvarea în apă distilată la rece şi la cald. Dacă proba nu se dizolvă se încearcă (tot pe o porţiune mică) solubilizarea ei în amestec H_2O-HNO_3 diluat. În soluţie se verifică prezenţa cationilor din grupa a-V-a analitică. În prezenţa acestor cationi substanţa de analizat se dizolvă în apă şi HNO_3 diluat. Dacă substanţa nu conţine cationi din grupa a-V-a analitică o porţiune mai mare de probă se dizolvă în amestec H_2O-HCl.

Se identifică iniţial ionul de NH_4^+ pe porţiuni mici din soluţia (1) în sistem sau în afara sistemului (vezi identificarea ionului de amoniu).

Etapa 2. Separarea cationilor din grupa a-V-a analitică de cationii grupelor IV-I analitice.

Soluţiei 1 i se adaugă un mic exces de HCl. Se agită şi se filtrează precipitatul (2) care se prelucrează conform schemei de separare 3.6.3.

Etapa 3. Separarea cationilor din grupa a-IV-a analitică de cationii grupelor III-I analitice. Filtratului (2), după reglarea pH-ului la o valoare de ≈ 0,5 i se adaugă un exces de H_2S şi se încăzeşte la fierbere. Precipitatul (3) se separă. Se prelucrează după schema 3.5.5.

Etapa 4. Separarea cationilor din grupa a-III-a analitică de cationii grupelor II-I analitice. Filtratului (3) i se adaugă amoniac până la un pH≈8-9, apoi $(NH_4)_2S$ în exces şi se încălzeşte. Se filtrează precipitatul (4) în care se identifică cationii grupei a-III-a analitice, conform schemei 3.4.5.

Etapa 5. Separarea cationilor din grupa a-II-a analitică de cationii grupei I analitice. După concentrarea filtratului (4), prin evaporare, se reglează pH-ul la 8-9, cu NH_3 se adaugă $(NH_4)_2CO_3$, în exces. Precipitatul (5) se lucrează conform schemei 3.3.4.
În filtratul (5) se identifică cationii Na^+, Mg^{2+}, K^+ (după evaporarea unei părţi de filtrat, calcinare şi reluarea reziduului cu apă şi CH_3COOH).

Observaţii:

a) După fiecare precipitare, pe o porţiune mică de filtrat, se verifică dacă aceasta s-a făcut cantitativ.

b) Precipitatele (2), (3), (4), (5) obţinute după separarea pe grupe analitice se spală cu apă distilată.

c) În cazul etapei (2), precipitarea cationilor din grupa a-V-a analitică se face la rece adăugându-se o cantitate mică de HCl (în exces de HCl precipitatul de AgCl se dizolvă) .

d) Înaintea etapei (4) trebuie să se verifice dacă proba de analizat conţine anionii oxalat, tartrat, fosfat sau boric deoarece la pH=8-9, ei formează cu ionii: de Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+} şi Mg^{2+} oxalaţi (MC_2O_4), fosfaţi ($M_3(PO_4)_2$) şi tartraţi greu solubili care precipită în cadrul grupei a-III-a analitică, iar cu ionii grupei a-III-a analitică, în special cu Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} compleşi anionici foarte stabili (precipitarea cu reactivul de grupă se va face mai greu).

e) Pe parcursul separărilor are loc o diluare a probei şi din această cauză înaintea etapei (5) este necesară o concentrare prin evaporare a acesteia şi de asemenea, trebuie verificat pH-ul soluţiei (pentru a avea pH=8-9).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4. Analiza calitativă a anionilor

În laboratorul de chimie analitică calitativă se vor prezenta şi efectua reacţii de identificare numai pentru anionii: Cl^-, I^-, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, S^{2-}, NO_3^-, NO_2^-, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, CH_3COO^-, $C_2O_4^{2-}$, $C_4H_4O_6^{2-}$ şi BO_3^{3-}.

Analiza unui amestec de anioni este, în general, dependentă de ionii metalici legaţi de ei. Astfel, putem avea analize de anioni fără metale grele (numai sărurile de sodiu, potasiu şi de amoniu, solubile în apă) şi analize de anioni care conţin şi metale grele (unele dintre acestea împiedică identificarea unor anioni şi din această cauză se recomandă îndepărtarea prealabilă a lor).

4.1. Probe preliminare

Anionii se identifică în prezenţă, fără o separare pe grupe analitice (cu toate că această clasificare există). Pentru uşurarea analizei se recomandă totuşi efectuarea unor încercări (probe) preliminare cu substanţa de analizat *în soluţie* (dizolvată în apă, apă cu HNO_3, HCl, H_2SO_4 sau CH_3COOH diluaţi) vezi tabelul 12 şi cu *substanţă solidă* (cu H_2SO_4 concentrat, în absenţa şi în prezenţa alcoolului şi calcinarea substanţei) vezi 4.1.2, probe care dau indicaţii de prezenţa sau absenţa unor anioni, urmate de confirmarea sau nu a anionilor cu reacţiile de identificare prezentate în tabelul 13.

Cunoscând cationii care intră în compoziţia probei şi observând comportarea acesteia la dizolvare, se pot obţine informaţii cu privire la prezenţa unor anioni. Concluziile ar putea fi rezumate astfel:

- Toate sărurile metalelor alcaline şi cele de amoniu sunt solubile în apă;
- Toţi azotaţii şi acetaţii sunt solubili;
- Halogenurile metalelor sunt solubile în apă, cu excepţia halogenurilor cationilor din grupa a-V-a analitică (insolubile şi în HNO_3 diluat) ;
- Sulfaţii sunt solubili în apă, cu excepţia $BaSO_4$, $SrSO_4$ şi $PbSO_4$, insolubili şi în HCl şi HNO_3;
- Fosfaţii, carbonaţii, oxalaţii şi metaboraţii sunt greu solubili. Fac excepţie cei ai cationilor metalelor alcaline şi de amoniu.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabel 12

4.1.1. Probe (încercări) inițiale efectuate cu substanța de analizat în soluție

Reactiv + Condiții de lucru (1)	*Anionii identificați* (2)	*Produsul de reacție și caracteristica perceptibilă* (3)	*Reacția analitică* (4)	*Observații* (5)
H_2SO_4 dil. sau HCl dil.	CO_3^{2-} NO_2^- S^{2-} SO_3^{2-} CH_3COO^-	CO_2 incolor, inodor $NO + NO_2$ brun H_2S miros caracteristic SO_2 miros înțepător CH_3COOH miros caracteristic	$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow CO_2\uparrow + H_2O$ $2NO_2^- + 2H^+ \rightarrow NO\uparrow + NO_2\uparrow + H_2O$ $S^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S\uparrow$ $SO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow SO_2\uparrow + H_2O$ $CH_3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH$	• se recomandă ca soluția de probă să nu fie foarte diluată; se poate lucra și cu probă solidă • pe lângă caracteristica perceptibilă a fiecărui gaz sau compus volatil (culoare, miros), se recomandă punerea în evidență a caracterului acid sau/și reducător, după caz.
HCl dil. + $BaCl_2$	SO_4^{2-}	$BaSO_4$ alb	$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow$	• în absența HCl dil. ionii de Ba^{2+} vor precipita cu numeroși anioni: CO_3^{2-}, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, F^-, AsO_4^{3-}, $C_4H_4O_6^{2-}$, BO_3^{3-}, $C_2O_4^{2-}$.
CH_3COOH dil. + $CaCl_2$	$C_2O_4^{2-}$	CaC_2O_4 alb	$C_2O_4^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaC_2O_4\downarrow$	• în absența CH_3COOH dil. precipită cu Ca^{2+} și alți anioni: CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, F^-, AsO_4^{3-}, $C_4H_4O_6^{2-}$, BO_3^{3-}, $C_2O_4^{2-}$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
HNO_3 dil. + $AgNO_3$	Cl^-	AgCl alb	$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl\downarrow$	• în absența HNO_3 dil., Ag^+ precipită cu aproape toți anionii
	Br^-	AgBr alb-gălbui	$Br^- + Ag^+ \rightarrow AgBr\downarrow$	
	I^-	AgI galben pal	$I^- + Ag^+ \rightarrow AgI\downarrow$	
	CN^-	AgCN alb	$CN^- + Ag^+ \rightarrow AgCN\downarrow$	
	SCN^-	AgSCN alb	$SCN^- + Ag^+ \rightarrow AgSCN\downarrow$	
H_2SO_4 dil. + KI	CrO_2^{2-}	$I_2 + Cr^{3+}$ brun verde	$2CrO_2^{2-} + 6I^- + 16H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 8H_2O$	• decolorarea iodului format cu $Na_2S_2O_3$ pune în evidență ceilalți produși de reacție, oferind informații analitice suplimentare în unele cazuri
	MnO_2^-	$I_2 + Mn^{2+}$ brun roz pal	$2MnO_2^- + 10I^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5I_2 + 8H_2O$	
	AsO_2^{3-}	$I_2 + AsO_3^{3-}$ brun incolor	$AsO_2^{3-} + 2I^- + 2H^+ \rightarrow AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$	
	NO_2^-	$I_2 + NO + NO_2$ brun (brun)	$2NO_2^- + 2I^- + 4H^+ \rightarrow 2NO + I_2 + 2H_2O$ $NO + 1/2\ O_2 \rightarrow NO_2$	
I_2	S^{2-}	$I^- + S$ (coloidal)	$I_2 + S^{2-} \rightarrow 2I^- + S$	• decolorarea soluției de iod indică prezența unor anioni cu caracter puternic reducător
	SO_3^{2-}	$I^- + SO_4^{2-}$	$I_2 + SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2I^- + SO_4^{2-} + 2H^+$	
	$S_2O_3^{2-}$	$I^- + S_4O_6^{2-}$	$I_2 + S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$	
	AsO_3^{3-}	$I^- + AsO_4^{3-}$	$I_2 + AsO_3^{3-} + H_2O \rightarrow 2I^- + AsO_4^{3-} + 2H^+$	
H_2SO_4 + $KMnO_4$	S^{2-}	$Mn^{2+} + S$	$2MnO_4^- + 5S^{2-} + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5S + 8H_2O$	• se recomandă folosirea unei soluții de MnO_4^- nu foarte concentrate, pentru ca decolorarea să fie vizibilă chiar la concentrații mai mici de reducători • în cazul reducătorilor de natură organică, decolorarea are loc doar la 70-80°C sau sub acțiunea catalitică a Mn^{2+}
	SO_3^{2-}	$Mn^{2+} + SO_4^{2-}$	$2MnO_4^- + 5SO_3^{2-} + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3H_2O$	
	AsO_3^{3-}	$Mn^{2+} + AsO_4^{3-}$	$2MnO_4^- + 5AsO_3^{3-} + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5AsO_4^{3-} + 3H_2O$	
	NO_2^-	$Mn^{2+} + NO_3^-$	$2MnO_4^- + 5NO_2^- + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O$	
	Cl^-	$Mn^{2+} + Cl_2$	$2MnO_4^- + 10A^- + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5A_2 + 8H_2O$ $A^- = Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, SCN^-$	
	Br^-	$Mn^{2+} + Br_2$		
	I^-	$Mn^{2+} + I_2$		
	CN^-	$Mn^{2+} + (CN)_2$		
	SCN^-	$Mn^{2+} + (SCN)_2$		
	$C_2O_4^{2-}$	$Mn^{2+} + CO_2$	$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$	

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a. Comportarea anionilor faţă de H_2SO_4 concentrat în absenţă şi în prezenţă de alcool

Acidul sulfuric concentrat se comportă, în unele reacţii, ca şi H_2SO_4 diluat dar mult mai violent. El prezintă, în plus, caracter puternic oxidant (oxidează Br^-, I^-, SO_3^{2-}, S^{2-}, etc. la Br_2, I_2, SO_4^{2-}, SO_2, etc.) şi deshidratant:

$$H_2C_2O_4 \xrightarrow{H_2SO_4\ conc.} CO + CO_2 + H_2O$$

$$H_2C_4H_4O_6 \xrightarrow{H_2SO_4\ conc.} C + CO + CO_2 + H_2O$$

$$R\text{–}OH + R\text{–}COOH \xrightarrow{H_2SO_4\ conc.} RCOOR + H_2O$$

$$B(OH)_3 + 3R\text{–}OH \xrightarrow{H_2SO_4\ conc.} BO_3R_3 + 3H_2O$$

Studiul comportării substanţei faţă de H_2SO_4 concentrat se efectuează într-un creuzet de porţelan în care se adaugă proba solidă şi câteva picături de H_2SO_4 concentrat. Pentru identificarea anionului BO_3^{3-} se adaugă, după încetarea reacţiilor, 2-3mL alcool metilic sau etilic şi se aprinde conţinutul creuzetului. În prezenţa anionilor derivaţi de la bor flacăra va avea o nuanţă verde. Interferă ionii de cupru.

b. Încălzirea substanţei într-un tubuşor închis la un capăt

În urma descompunerii termice a componenţilor probei de analizat pot rezulta: vapori de apă, CO_2, Br_2, I_2, $NO+NO_2$, etc. În prezenţa tartraţilor sau a altor acizi cu cel puţin 3 atomi de carbon în moleculă, carbonizarea este însoţită de miros de zahăr ars şi de apariţia unui reziduu negru. Dispariţia completă a reziduului negru la încălzire, în prezenţa câtorva cristale de KNO_3, indică prezenţa anionilor organici cu mai mulţi atomi de carbon în moleculă. Absenţa unui proces de ardere şi persistenţa reziduului negru indică doar prezenţa unor oxizi metalici.

Observaţie:

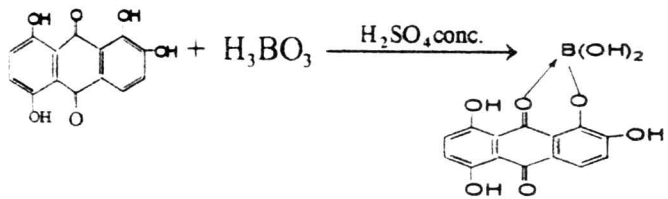
H_2SO_4 concentrat are o concentraţie de 98%.

4.2. Analiza anionilor în cazul prezenţei cationilor metalelor grele

Prezenţa cationilor metalelor grele deranjează identificarea unor anioni. Îndepărtarea interferenţei lor se face prin precipitarea acestora sub formă de carbonaţi, hidroxizi sau carbonaţi bazici, în urma tratării, la fierbere, cu o soluţie concentrată de Na_2CO_3. Soluţia obţinută în urma separării amestecului de compuşi greu solubili şi care conţine anionii sub formă de săruri de sodiu, poartă numele de ***extract carbonic.*** El se supune probelor preliminare şi reacţiilor de identificare conform tabelelor 12–13, numai după neutralizarea lui cu acizi recomandaţi. Evident, anionul CO_3^{2-} se va identifica la început, din proba iniţială solidă, verificând obţinerea efervescenţei la acidulare cu H_2SO_4 2N.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

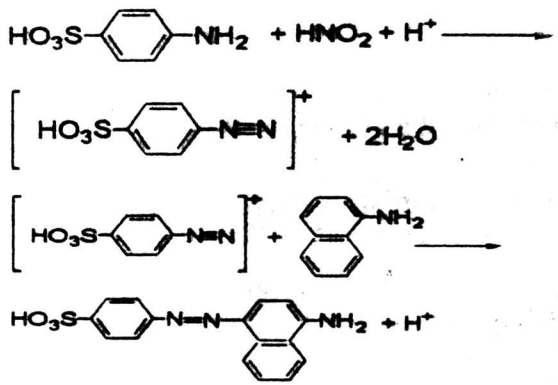
Reacţii mai importante de identificare ale unor anioni

Anionul identificat (1)	*Reactiv* (2)	*Reacţia analitică* (3)	*Observaţii* (4)
BO_3^{3-}	H_2SO_4 conc.+ ROH	$H_3BO_3 + 3CH_3OH \xrightarrow{H_2SO_4} (CH_3O)_3B + 3H_2O$	• vezi probe preliminare pe cale uscată • în combinaţiile anorganice borul se întâlneşte în: acid boric, metaborati (BO_2^-) şi tetraborati ($B_4O_7^{2-}$)
	chinalizarină	 combinaţie complexă internă albastru	• reacţia cu chinalizarina are loc la încălzire.
CO_3^{2-}	H_2SO_4 dil.	$CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O$	• în acidulare, carbonaţii produc o puternică efervescenţă
	$Ba(OH)_2$	$Ba(OH)_2 + CO_2 \rightarrow BaCO_3 + H_2O$ precipitat alb	• folosind o eprubetă prevăzută cu un dop prin care trece un tub în formă de U, CO_2 degajat poate fi barbotat într-o soluţie de apă de barită, formând iniţial $BaCO_3$ alb, care se dizolvă în timp datorită formării bicarbonatului de bariu
	$AgNO_3$	$CO_3^{2-} + Ag^+ \rightarrow Ag_2CO_3$ precipitat alb $Ag_2CO_3 \xrightarrow{h\nu} Ag_2O + CO_2$	• reacţia este deranjată de anionii SO_3^{2-}, S^{2-}, NO_2^- • Ag_2CO_3 se descompune la încălzire sau la lumină

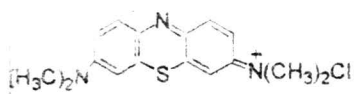
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(1)	(2)	(3)	(4)
CH_3COO^-	$KHSO_4$	$CH_3COONa + KHSO_4 \rightarrow CH_3COOH + KNaSO_4$	• proba solidă se omogenizează cu reactivul solid (între două bucăți de hârtie), CH_3COOH identificându-se după mirosul caracteristic
	H_2SO_4 conc.+ ROH	$CH_3COONa + ROH \xrightarrow{H_2SO_4\ conc.} NaHSO_4 + CH_3COOR + H_2O$	• se obține esterul acidului acetic, cu miros de fructe verzi • *Atenție!* Nu se recomandă să se identifice esterul după miros, deoarece la tratarea probei cu H_2SO_4 conc. se pot degaja și alte gaze.
$C_2O_4^{2-}$	H_2SO_4 2N + $KMnO_4$	$5C_2O_4^{2-}+2MnO_4^-+16H^+ \rightarrow 10CO_2\uparrow+2Mn^{2+} + 4H_2O$	• reacția are loc la încălzire • interferă: Cl^-, Br^-, I^-, SO_3^{2-}, S^{2-}, NO_2^-
	CH_3COOH + $CaCl_2$	$C_2O_4^{2-} + CaCl_2 \xrightarrow{CH_3COOH} CaC_2O_4 + 2Cl^-$ (precipitat alb)	• reacția este selectivă pentru $C_2O_4^{2-}$ dacă se lucrează în mediu de CH_3COOH
	H_2SO_4 conc.	$H_2C_2O_4 \xrightarrow{H_2SO_4\ conc.} CO + CO_2 + H_2O$	• $C_2O_4^{2-}$ nu lasă reziduu negru de cărbune la tratarea cu H_2SO_4 conc. și la calcinare în tubușor închis
$C_4H_4O_6^{2-}$	$AgNO_3$	$C_4H_4O_6^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2C_4H_4O_6$ (precipitat alb)	• tartratul de argint de dizolvă în NH_4OH, HNO_3, acid tartric și tartrați alcalini • soluțiile slab amoniacale de tartrat de argint, încălzite la 60-70°C depun oglinda de argint
	H_2SO_4 calcinare	$H_2C_4H_4O_6 \xrightarrow{H_2SO_4\ conc.} 2C + CO + CO_2 + 3H_2O$	• la o temperatură mai mare de 170°C tartrații se descompun cu degajare de vapori și miros de zahăr sau de pâine arsă lăsând un reziduu de cărbune
NO_2^-	$FeSO_4$ sat. + H_2SO_4 dil.	$NO_2^- + Fe^{2+} + 2H^+ \rightarrow NO + Fe^{3+} + H_2O$ $xFeSO_4 + yNO \rightarrow xFeSO_4 \cdot yNO$ (sulfat nitrozo feros (brun))	• peste probă se adaugă o soluție saturată de $FeSO_4$ (preparată proaspăt) și H_2SO_4 diluat - se formează un compus de adiție de culoare brună, $(FeSO_4)_x \cdot (NO)_y$.

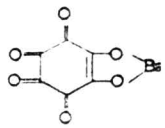
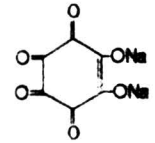
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

	KI acid sulfanilic + α-naftilamină	$2NO_2^- + 2I^- + 4CH_3COOH \rightarrow I_2 + 2NO + 4CH_3COO^- + 2H_2O$  colorant azoic, roşu	• interferă: Br^-, I^- • reacţia de diazotare are loc în mediu slab acid (CH_3COOH) şi la rece • se obţine un colorant azoic de culoare roşie
NO_3^-	$FeSO_4$ sat. + H_2SO_4 conc.	$2NaNO_3 + 6FeSO_4 + 10H_2SO_4 \rightarrow 2NO + 3Fe_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 10H_2O$ $xFeSO_4 + yNO \rightarrow xFeSO_4 \cdot yNO$ sulfat nitrozo feros (brun)	• la contactul celor două straturi apare un inel brun ("reacţia inelului brun") • prin agitare şi la încălzire culoarea dispare
	benzen + H_2SO_4 conc.	$NaNO_3 + C_6H_6 \xrightarrow{H_2SO_4\ conc.} C_6H_5-NO_2 + NaHSO_4 + H_2O$	• reacţia a fost recomandată de G.G.Longinescu • nitroderivaţii se recunosc după mirosul caracteristic de migdale amare
	brucină + H_2SO_4 conc.	Brucina = $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot 2H_2O$ → la început se obţine o coloraţie roşie care trece în portocaliu, apoi în galben şi în final în galben-verde.	• reacţia de nitrare are loc la rece • NO_2^- nu reacţionează cu brucina
PO_4^{3-}	$(NH_4)_2MoO_4$	$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 \xrightarrow{t^0C} (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] + 21NH_4NO_3 + 10H_2O$ precipitat galben	• interferenţa AsO_4^{3-} se poate elimina prin reacţia acestuia cu sulfură. • I^- în prezenţa HNO_3 concentrat se oxidează la I_2.
	$MgCl_2$	$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_4OH \xrightarrow{NH_4Cl} MgNH_4PO_4 + H_2O$ precipitat alb	• F^-, Cl^- şi unele substanţe organice micşorează sensibilitatea reacţiei.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

	$AgNO_3$	$AgNO_3 + PO_4^{3-} \rightarrow Ag_3PO_4 + NO_3^-$ precipitat galben	• în prezența unor reducători ($SnCl_2$, $FeCl_2$, etc.) se formează $(MoO_2)_2MoO_4$, albastru de molibden • $MgNH_4PO_4$ este solubil în mediu acid • $AgPO_4$ este solubil în HNO_3 diluat și în NH_3 diluat
S^{2-}	HCl dil. (H_2SO_4)	$MS + HCl \rightarrow MCl_2 + H_2S\uparrow$ $H_2S + Pb(CH_3COO)_2 \rightarrow PbS + 2CH_3COOH$ precipitat negru	• H_2S degajat se pune în evidență cu o hârtie de filtru îmbibată cu soluția unui cation din grupeie III-V analitice, care formează o sulfură greu solubilă
	I_2, Cl_2, HNO_3, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, H_2O_2	$S^{2-} + I_2 = S + 2I^-$	• S^{2-} (caracter reducător) este oxidat de o serie de oxidanți (I_2, Cl_2, HNO_3, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, H_2O_2,etc) la S, SO_2 sau SO_3 (în funcție de tăria oxidantului)
	nitroprusiat de sodiu	$Na_2S + Na_2[Fe(CN)_5NO] \rightarrow Na_4[Fe(CN)_5NOS]$ violet	• reacția are loc în mediu alcalin
	p-dimetil aminoanilina	$H_2S + 2(CH_3)_2N{-}C_6H_4{-}NH_2 + 6FeCl_3 \rightarrow$  $-6FeCl_2 + NH_4Cl + 4HCl$ albastru	• $FeCl_3$ are rol de oxidant • compusul obținut poartă numele de albastru de metilen • reacția este specifică H_2S
SO_3^{2-}	HCl dil. (H_2SO_4)	$MSO_3 + 2HCl \rightarrow H_2SO_3 + MCl_2$ $H_2SO_3 \rightarrow SO_2 + H_2O$ $KIO_3 + 3SO_2 + 3H_2O \rightarrow KI + 3H_2SO_4$ $5KI + KIO_3 + 3H_2SO_4 = 3I_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$	• SO_2 degajat se pune în evidență cu ajutorul unei hârtii îmbibată cu o soluție de KIO_3 și cu amidon • în locul KIO_3 și amidonului se poate folosi o soluție de $Hg_2(NO_3)_2$
	$BaCl_2$	$SO_3^{2-} + BaCl_2 \rightarrow BaSO_3 + 2Cl^-$ precipitat alb	• $BaSO_3$ este solubil în HCl și HNO_3 diluate • reacția are loc în mediu **neutru sau slab**

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

		$Na_2SO_3+Na_2[Fe(CN)_5NO]\rightarrow Na_4[Fe(CN)_5NOSO_3]$ roz	alcalin
SO_4^{2-}	HCl dil. + $BaCl_2$ rodizonat de bariu	$SO_4^{2-} + BaCl_2 \xrightarrow{HCl} BaSO_4 + 2Cl^-$ precipitat alb  + $Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 +$  precipitat roşu–brun — precipitat alb	• $BaCl_2$ în prezenţa HCl diluat este un reactiv sensibil şi selectiv pentru anionul SO_4^{2-} • reacţia are loc pe hârtia de filtru
Cl^-	HNO_3 dil. + $AgNO_3$	$Cl^- + AgNO_3 \xrightarrow{HNO_3} AgCl + NO_3^-$ precipitat alb	• $AgCl_2$ se dizolvă în NH_3, $(NH_4)_2CO_3$ (se formează o amină compexă, solubilă, $[Ag(NH_3)_2]Cl$), KCN şi $Na_2S_2O_3$
	$K_2Cr_2O_7$ + $H_2SO_{4(conc.)}$	$4NaCl + K_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2CrO_2Cl_2\uparrow + 2Na_2SO_4 + K_2SO_4$ roşu–brun $CrO_2Cl_2 + 4KOH \rightarrow K_2CrO_4 + 2KCl + 2H_2O$ galben	• reacţia se efectuează într-o eprubetă uscată, prevăzută cu un dop de cauciuc prin care trece un tub de sticlă în formă de U. Reacţia este specifică pentru Cl^- dacă gazul rezultat este trecut prin tubul în formă de U într-o eprubetă care conţine o soluţie de KOH (produc colorarea acesteia în galben – se obţine K_2CrO_4)
I^-	HNO_3 dil. + $AgNO_3$	$I^- + AgNO_3 \xrightarrow{HNO_3} AgI + NO_3^-$ precipitat gălbui	• AgI se dizolvă în KCN şi $Na_2S_2O_3$
	$FeCl_3$	$2Fe^{3+} + 2I^- \rightarrow 2Fe^{2+} + I_2$	• I_2 se identifică cu amidon sau se extrage într-un solvent (CCl_4, $CHCl_3$, benzen, CS_2, etc.)
	$NaNO_2$ + CH_3COOH	$2I^- + 2NO_2^- + 4CH_3COOH \rightarrow I_2 + 2NO + 4CH_3COO^- + 2H_2O$	
	$Pb(NO_3)_2$	$Pb^{2+} + 2I^- \rightarrow PbI_2$ precipitat galben	• PbI_2 se dizolvă la cald: recristalizează sub formă de paiete aurii

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.3. Întrebări

1) Cum se poate pune în evidenţă prezenţa sau absenţa anionilor halogenură într-o probă de analizat ?

2) Pentru identificarea anionului Cl^- în prezenţa anionilor Br^- şi I^- se recomandă reacţia analitică de obţinere a clorurii de cromil, dar ea este puţin sensibilă şi puternic nocivă. Indicaţi alte posibilităţi de rezolvare a acestei probleme.

3) Care este reacţia analitică cea mai sensibilă şi selectivă pentru identificarea anionului PO_4^{3-} ?

4) De ce la identificarea anionului NO_3^- se recomandă să se folosească soluţie proaspătă de $FeSO_4$ şi H_2SO_4 de concentraţie 98% ? Ce anioni interferă ?

5) Anionul CO_3^{2-} se poate pune în evidenţă, în prezenţa anionului SO_3^{2-}, cu CH_3COOH ?

6) De ce calcinarea substanţei (ca probă preliminară) se recomandă să se efectueze în tubuşor închis la un capăt şi nu în creuzet sau capsulă de porţelan?

7) Daţi câteva exemple de influenţa pH-ului şi a complexării asupra selectivităţii unor reacţii la identificarea anionilor.

8) Ce reactiv alegeţi pentru identificarea anionului I^- în prezenţa Br^- : apă de clor, $K_2Cr_2O_7$ în mediu de H_2SO_4 1N, $FeCl_3$ sau $NaNO_2$.
Se dă: $E^0_{Cl_2/2Cl^-} = 1{,}36V$, $E^0_{Br_2/2Br^-} = 1{,}06V$, $E^0_{I_2/2I^-} = 0{,}53V$, $E^0_{Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+}} = 1{,}33V$,
$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0{,}76V$, $E^0_{NO_2^-/NO} = 1{,}00V$

9) În ce condiţii reactivii: $AgNO_3$, $BaCl_2$ şi $CaCl_2$ devin selectivi pentru identificarea anionilor halogenură, sulfat şi respectiv pentru oxalat ?

10) Identificarea anionului NO_2^- cu KI se poate efectua, într-o probă care conţine metale grele (de exemplu, Fe^{3+}, Cu^{2+}) fără eliminarea acestora ?

11) De ce AgCl se dizolvă în $(NH_4)_2CO_3$ şi nu în NH_4NO_3 ?

12) Ce anioni împiedică identificarea anionului NO_3^- cu sulfat feros ?

13) Ce anioni deranjează reacţia de identificarea a anionului PO_4^{3-} cu molibdat de amoniu, în mediu de HNO_3 concentrat ?

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Analiza completă a unei probe constă atât din analiza cationilor, cât şi a anionilor. Ea poate începe fie cu analiza cationilor sau cu analiza anionilor. Cum mersul sistematic al analizei generale de cationi este influenţat de prezenţa unor anioni (PO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$, $C_4H_4O_6^{2-}$, BO_3^{3-}, citric) sau de prezenţa unor substanţe greu solubile ($BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$, Fe_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, etc.) se recomandă ca ea să înceapă cu determinarea anionilor.

5.1. Analiza anionilor

Analiza anionilor se va face conform celor prezentate în capitolul 4. Aceştia se vor identifica în prezenţă, din soluţia obţinută după dizolvarea probei sau din extractul carbonic neutralizat.

Prezenţa unor anioni în probă, precum şi comportarea probei la dizolvarea în apă distilată va da indicaţii asupra analizei cationilor:

- dacă în probă se găsesc anioni X^- (Cl^-, Br^-, I^-) şi aceasta este solubilă în mediu de HNO_3 diluat, ca nu va conţine cationi din grupa a-V-a analitică.
- dacă proba conţine anionul SO_4^{2-}, şi este solubilă în apă, nu va conţine cationii: Ba^{2+}, Sr^{2+} şi Pb^{2+}.

Indicaţii despre prezenţa sau absenţa anionilor se vor obţine şi din analiza cationilor.

5.2. Analiza cationilor

Dacă în urma analizei anionilor a rezultat că proba nu conţine anionii: PO_4^{3-}, $C_2O_4^{2-}$, $C_4H_4O_6^{2-}$, BO_3^{3-}, iar substanţa este solubilă în apă, soluţii apoase acidă, acizi sau amestecuri de acizi, analiza cationilor se efectuează conform celor prezentate în capitolul 3.7.

5.2.1. Analiza cationilor în prezenţa acizilor organici

Acizii organici deranjează mersul sistematic al analizei cationilor începând de la grupa a-III-a analitică, deoarece în mediu bazic ei formează complecşi anionici cu metalele trivalente, foarte stabili sau compuşi greu solubili cu cationii din grupele inferioare. De exemplu, ionii de Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+} formează complecşi foarte stabili din care nu mai precipită în prezenţa reactivului de grupă. Ionii de Ca^{2+}, Ba^{2+} şi Sr^{2+} precipită sub formă de oxalaţi alături de cationii grupei a-III-a analitice.

Din această cauză acizii organici se îndepărtează din probă de la începutul analizei de cationi, astfel: într-un creuzet de porţelan se ia o porţiune din proba de analizat şi se încălzeşte la început uşor, iar apoi se calcinează, cu grijă, la o temperatură de aproximativ 300°C (o valoare mai ridicată ar transforma unele săruri în oxizi greu solubili) pentru eliminarea substanţei organice. Reziduul se reia cu amestec apă distilată – HCl sau apă distilată – HNO_3 (în funcţie de prezenţa sau absenţa cationilor din grupa a-V-a analitică) şi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

se filtrează, dacă este necesar. În continuare, analiza se va face conform celor prezentate în capitolul 3.7.

5.2.2. Analiza cationilor în prezența anionului PO_4^{3-}

Metalele trivalente din grupa a–III–a analitică formează, în mediu neutru sau slab bazic, cu anionul PO_4^{3-} combinații complexe stabile și nu mai precipită cantitativ cu reactivul de grupă. În schimb, ionii de Mg^{2+}, Ba^{2+}, Ca^{2+} și Sr^{2+} precipită ca fosfați greu solubili și rămân alături de sulfurile și hidroxizii cationilor din grupa a–III–a analitică.

Anionul PO_4^{3-} se elimină din proba de analizat, înainte de precipitarea cationilor din grupa a–III–a analitică, prin precipitare cu $Bi(NO_3)_3$, în mediu de HNO_3 sau cu $FeCl_3$, în mediu de tampon CH_3COOH–CH_3COONa, când se formează precipitate de $BiPO_4$, respectiv $FePO_4$, care se filtrează. Excesul de ioni de Bi^{3+} se îndepărtează, din proba de analizat prin precipitare sub formă de Bi_2S_3, cu H_2S în mediu acid. Filtratul obținut după separarea $BiPO_4$ este folosit la separarea și identificarea cationilor din grupele III–I analitice. În cazul utilizării pentru îndepărtarea anionului PO_4^{3-} a $FeCl_3$, precipitatul de $FePO_4$ se filtrează, iar în filtrat se identifică cationii din grupele III–I analitice, cu excepția ionului de Fe^{3+}.

De asemenea, anionul PO_4^{3-} se poate îndepărta din probă prin adsorbție pe acid metastanic sau prin reținere pe schimbători de ioni.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Bibliografie

1. Gr. Popa, I. Paralescu, *Chimie analitică*, Editura Didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1977
2. C. Pătroescu, D. Cruceru, Elena Dimonie, *Echilibre chimice*, Partea I, Editura Universităţii Bucureşti, Bucureşti, 1998
3. D. Cruceru, Elena Dimonie, Constanţa Cazacu, Ecaterina Blidaru, *Chimie analitică calitativă*, Caiet de lucrări practice, Editura Universităţii Bucureşti, Bucureşti, 1994
4. L. Kékedy, *Chimie analitică calitativă*, Editura Scrisul românesc, Craiova, 1982
5. Raluca Ripan, E. Popper, C. Liteanu, *Chimie analitică calitativă*, Editura Didactică şi pedagogică, Bucureşti, 1963
6. Vasilica Croitoru, D. Constantinescu, *Aplicaţii şi probleme de chimie analitică*, Editura tehnică, Bucureşti, 1966
7. N. I. Blok, *Analiza chimică calitativă*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1955, traducere din limba rusă
8. V. Alexéev, *Analyse Qualitative*, Editura Mir, Moscow, 1970, traducere din limba rusă

VERIFICAT
2007

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tiparul s-a executat sub cda 476/1998
la Tipografia Editurii Universităţii din Bucureşti

VERIFICAT
2017

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ISBN 973 – 575 – 274 – 3

Lei 15500

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro